

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 40.

1. Über Elektrizitätsleitung durch freie Elektronen und Träger, I; von P. Lenard.

Die experimentell konstatierte große Beweglichkeit der negativen Elektrizitätsträger in Flammen und dann auch in kalten Gasen hat bereits zum Schluß geführt, daß dieselben zeitweilig oder dauernd freie Quanten (Elektronen) seien¹⁾, und auch in festen Metallen nimmt man freie Elektronen als Träger des elektrischen Stromes an.²⁾ Es herrscht aber dabei Un-

1) Daß die schnellen, also für die Elektrizitätsleitung hauptsächlich in Betracht kommenden negativen Träger in den Flammen freie Elektronen seien, habe ich zuerst 1902 (Ann. d. Phys. 9. p. 649, ausgegeben 21. Oktober) geschlossen. Dieser Schluß, aus der damals kurz vorher von Hrn. G. Moreau neu gemessenen Wanderungsgeschwindigkeit, auf die Natur der negativen Träger war mir möglich gewesen, da ich bereits vorher den Zusammenhang zwischen Wanderungsgeschwindigkeit und Größe von Elektrizitätsträgern allgemein untersucht hatte (Ann. d. Phys. 3. p. 312. 1900). Hr. Moreau erwähnt damals (vgl. Compt. rend. 134. p. 1577. 1902) noch immer nur die bis dahin fast allgemein angenommene Vorstellung, daß die negativen Träger der Flammen OH-Ionen seien, spricht sie allerdings mit Reserve aus, geht aber erst später (zuerst Compt. rend. 135. Sitzung vom 24. November 1902) dazu über, ebenfalls freie Elektronen in den Flammen anzunehmen (ohne jedoch auch damals noch zu erkennen, daß deren Entstehung nicht an das Vorhandensein glühender Elektroden gebunden sei). Es scheint daher, daß ich den übrigen Autoren, welche gleichzeitig mit der Untersuchung der Elektrizitätsleitung in Flammen beschäftigt waren, mit dem Schlusse auf freie Elektronen zuvorgekommen bin. — In kalten, leitenden Gasen sind Fälle ständigen Vorhandenseins freier Elektronen erst viel später, wohl zuerst von Hrn. J. Franck (Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 12. 1910) erkannt worden.

2) H. A. Lorentz, Kon. Akad. v. Vetensch. Amsterdam, Jan. 1905. p. 488; siehe dort auch seine Vorgänger hierin, E. Riecke, P. Drude, J. J. Thomson (1900); bei welchen die Elektronen (als identisch mit den Quanten der Kathodenstrahlen) und deren Rolle bei der metallischen Leitung noch nicht so bestimmt hervortreten.

klarheit über das Zusammenwirken dieser freien Elektronen mit den Atomen und Molekülen des Körpers, in welchem sie wandern. Man nimmt gern an, z. B. bei festen Metallen, daß die Elektronen nach Art von Gasmolekülen an den materiellen Atomen reflektiert werden; man kann jedoch nicht sagen, daß dies in direkter Übereinstimmung mit der Erfahrung wäre. Denn ein bewegtes freies Elektron ist ein Kathodenstrahl von gegebener, in den vorliegenden Fällen geringer Geschwindigkeit, und solche Strahlen werden an den materiellen Atomen nicht nur eventuell reflektiert¹⁾, sondern sie werden von denselben absorbiert, worüber eingehende Messungen schon seit längerer Zeit vorliegen.²⁾ Nimmt man also dauerndes Vorhandensein freier Elektronen in einem Medium an, so würde es sich nach bisheriger Kenntnis am ehesten um steten Wechsel zwischen Absorption und Wiederfreiwerden dieser Elektronen handeln können. Solche Absorption mit nachfolgendem Wiederfreiwerden ist aber in zweierlei Beziehungen verschieden von Reflexion. Denn erstens kann das Elektron im Falle der Absorption verhältnismäßig lange Zeit am Atom bleiben, und es hat dann während endlicher Zeit gemeinsame Geschwindigkeit mit demselben, was bei bloßer (quasi-elastischer) Reflexion nicht der Fall ist, und zweitens kann beim Wiederfreiwerden aus dem absorbierten Zustand die Geschwindigkeit, mit welcher das Elektron das Atom verläßt, eine ganz andere sein, als bei bloßer Reflexion. Im allgemeinen ist zu erwarten, daß zeitweilige Absorption eine geringere mittlere (beobachtbare) Wanderungsgeschwindigkeit ergeben wird (wegen der Aufenthalte im absorbierten Zustand), als bloße Reflexion, und in Wirklichkeit ist auch z. B. die beobachtete Wanderungsgeschwindigkeit der negativen Träger der Bunsenflamme viel kleiner als die unter der Annahme von gastheoretischer Bewegung der Elektronen mit bloßer Reflexion berechnete Geschwindigkeit (vgl. Teil I, 8, 12), was also ebenso auf starkes Mitwirken der Absorption hindeutet, wie die erwähnten direkten Beobachtungen an Kathodenstrahlen. Ähnlich wie in Gasen müssen auch die Vorgänge sein, welche an den Elektronen in festen

1) Über „Reflexion“ von Kathodenstrahlen sind viele unreine Versuche publiziert worden, vgl. darüber weiter unten, Abschnitt C.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. p. 714. 1908.

Metallen sich abspielen; da aber selbst für den einfacheren Fall der Gase noch kein einwandfreies Bild dieser Vorgänge vorhanden ist, so ist es nicht zu verwundern, daß die Theorie der Elektrizitätsleitung in Metallen noch mit Schwierigkeiten behaftet erscheint.¹⁾

Der Zweck des Nachfolgenden ist es, die in bezug auf die Elektronenbewegungen vorhandenen, eben berührten Möglichkeiten quantitativ zu behandeln und auf ihre Folgen hin zu untersuchen, um sie exakt mit der Erfahrung vergleichen zu können. Es ist dies der Weg, den man beschreiten muß, wenn man aus Messungen von Wanderungsgeschwindigkeiten, Leitfähigkeiten und anderen beobachtbaren Symptomen Aufschluß erhalten will über das zugrunde liegende Verhalten freier negativer Elektronen inmitten von materiellen Molekülen verschiedener Art. Unsere Entwicklungen werden sich in der Hauptsache auf den gasförmigen Aggregatzustand beziehen; doch scheint die Anwendung auf feste Metalle und auch auf andere Fälle nicht fernliegend (vgl. Teil III).

Wir gehen dabei von den Gleichungen der elektrischen Wanderungen aus, die ich bereits 1900 angegeben hatte.²⁾

1) Die Schwierigkeiten wurden, als in den Grundannahmen dieser Theorie liegend, schon früher hervorgehoben (Ann. d. Phys. 12. p. 740, Fußnote 2. 1903 und 17. p. 243, Fußnote 3. 1906). Es ist dort bereits darauf aufmerksam gemacht, daß nach den Erfahrungen an Kathodenstrahlen keineswegs Reflexion der Elektronen an den Metallatomen, dagegen wohl Absorption und nachfolgende Wiederausstrahlung (mit einer nicht nach gastheoretischen Gesetzen vorauszusagenden Geschwindigkeit) anzunehmen sei. Dies bewährt sich in der gegenwärtigen Untersuchung vollkommen (vgl. besonders Teil II). Hr. J. Koenigsberger hat diesen Gesichtspunkt später ausführlicher behandelt (vgl. Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 9. p. 391. 1907 und 14. p. 278. 1912).

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 3. p. 312 u. ff. 1900; im folgenden kurz als „1900“ zu zitieren. Es ist dort bereits das Wesentliche der hier weiter zu verfolgenden Zusammenhänge enthalten. Eine verwandte und noch frühere mathematische Behandlung elektrischer Wanderungen, allerdings nur den Spezialfall freier Elektronen in festen Körpern betreffend, vgl. bei E. Riecke, Wied. Ann. 66. p. 353. 1898. Später haben auch die Herren Langevin, J. J. Thomson u. Andere Formeln für die Wanderungsgeschwindigkeiten von Elektrizitätsträgern entwickelt, welche aber im Punkte der Anwendung auf die Erfahrung nicht mehr, in gewisser Beziehung sogar weniger bieten, als die Formeln der erwähnten Arbeit von 1900, und welche, weil sie zu speziell sind, zum Teil auch

Von späteren Theorien der Wanderungen werden sich unsere Entwicklungen dadurch unterscheiden, daß sie davon Abstand nehmen, die von einzelnen (freien, oder von Atomen getragenen) Elektronen auf Moleküle ausgeübten Kräfte nach der Elektrodynamik der großen Körper zu berechnen¹⁾, daß sie dagegen die vorhandene, an bewegten Elektronen (Kathodenstrahlen) gesammelte Erfahrung zu Rate ziehen, was bisher merkwürdigerweise wenig geschehen ist.

Im hier vorliegenden I. Teil entwickeln wir die Gleichungen, welche die verschiedenen, bei elektrischen Wanderungen möglich erscheinenden Fälle zu berechnen erlauben. Dabei kommen auch die Erfahrungen zur Sprache, auf welche wir uns stützen — besonders Absorption und Reflexion von Kathodenstrahlen betreffend (Abschnitt C, a) —, und deren Beziehungen zur Frage nach den Fernkräften zwischen Elektronen und Molekülen (Abschnitt A, b, 8a). Indem wir für die ungeordnete Geschwindigkeit der freien Elektronen Grenzen finden (15, 16), wird die Anwendung unserer Gleichungen auf die Bunsenflamme — den bestuntersuchten Fall von Elektrizitätsleitung durch freie Elektronen — möglich (8, 12, 28, 30), wodurch Schlüsse auf die wirklichen Bewegungen der Elektronen in diesem Falle gezogen werden können.

In einem II. und III. Teile²⁾ werden die gewonnenen Gleichungen systematisch auf mehrere spezielle Fälle der Elektrizitätsleitung angewandt. Die Untersuchung der Energieverhältnisse der dabei gefundenen Elektronenbewegungen zeigt, daß die quasi-elastischen Stöße der Gastheorie, welche man gewöhnlich auch auf das Zusammenwirken von Molekülen mit Elektronen angewandt hat, eines Ersatzes bedürfen durch andere Austauschmittel der Energie, wofür die Energiequanten der Strahlung sich geeignet zeigen. Metallflammen, positive Strahlen und feste Metalle werden soweit betrachtet, als es

bereits zu Fehlschlüssen geführt haben. Vgl. über Fälle der letzteren Art die Fußnote zu 5; auch A. Becker, Ann. d. Phys. 36. p. 217. 1911; G. Eckmann, Jahrb. d. Radioaktivität 9. p. 157. 1912. Auf Hr. Langevins Theorie von 1905 kommen wir noch speziell zurück (8a).

¹⁾ Die Zweifel am Zutreffen dieser Elektrodynamik bei Anwendung auf einzelne Elektronen habe ich früher hervorgehoben („Über Äther und Materie“, Heidelberg, b. Winter 1911).

²⁾ In folgenden Annalenheften. *Annalen der Physik* 40. p. 1. 1912.

im Zusammenhange mit den neu gewonnenen Anschauungen unmittelbar sich ergibt.

Als Hauptresultat unserer Arbeit sehen wir in allen drei Teilen die mitgeteilten Gleichungen an, als ein Mittel zum weiteren Eindringen in den Mechanismus der Elektronenbewegungen, und die mit Hilfe dieser Gleichungen aus der bereits vorhandenen Erfahrung schon gewonnene Einsicht in diesen Mechanismus.

Erster Teil.

Über das Zusammenwirken langsam bewegter Elektronen (und Elektrizitätsträger) mit Molekülen (Atomen); Gleichungen der Wanderungsgeschwindigkeiten.

Inhalt: A. *Dauernde Zustände*: a) Dauernd absorbierte Elektronen; Wanderungen von Elektrizitätsträgern oder Fremdmolekülen irgendwelcher Art in einem Gase. b) Dauernd freie Elektronen, welche nach Art von Gasmolekülen sich bewegen; nicht viel Fernkräfte zwischen Elektronen und nichtmetallischen Molekülen. c) Dauernd freie Elektronen, welche mit beliebiger Geschwindigkeit sich bewegen. — B. *Wechselnde Zustände*: a) Absorption und Wiederfreierwerden; Grenzen für die Anfangsgeschwindigkeiten beim Wiederfreierwerden. b) Freies Elektron, das absorbiert wird und dann im Trägerzustand weiterwandert. c) Abwechselnd freies und absorbiertes Elektron, jedoch mit Ausschluß von Reflexionen im freien Zustande; Beispiel der Bunsenflamme. — C. *Reflektierte Elektronen*: a) Über Reflexion von Kathodenstrahlen. b) Allgemeiner Fall steten Abwechselns des frei reflektierten und des absorbierten Zustandes eines wandernden Elektrons. c) Geschwindigkeitsänderungen von Elektronen beim Zusammentreffen mit Molekülen.

1. Über die Behandlungsweise des Problems sei folgendes voraus bemerkt:

Zur Berechnung der Bewegungseinflüsse („Stoßwirkungen“), welche Moleküle und Träger, sowie auch Elektronen, aufeinander ausüben, halten wir uns (wie schon l. c. 1900) nur an das Energieprinzip und das Schwerpunktsprinzip; bei der Annahme von Reflexionen von Elektronen an Molekülen lassen wir außerdem nach Maßgabe der Erfahrung noch einen gewissen Verlust an kinetischer Energie der Elektronen zu (vgl. Abschnitt C, c).

Die Moleküle (bzw. Atome) selbst erscheinen in unserer teilweise statistischen Betrachtungsweise kugelförmig mit nur

zentralen Kräften. Die speziellen Gesetze dieser Kräfte, welche Moleküle und Elektrizitätsträger bzw. Elektronen während der Stoßzeit aufeinander ausüben (indem sie aus Dynamiden bestehen und außerdem im Falle der Elektrizitätsträger überschüssige Elektrizität haben), werden in der hier angewandten Betrachtungsweise nicht untersucht. Wir schreiben vielmehr den Molekülen, bzw. Atomen, Radien zu, welche für jeden bestimmten Fall eine bestimmte Größe haben, derart, daß außerhalb dieser Radien keine Kräfte anzunehmen sind, welche die Bewegungen benachbarter Atome (Träger) bzw. Elektronen wesentlich beeinflussen, daß aber innerhalb dieser Radien reflektierender Stoß, bzw. Elektronen gegenüber auch Absorption erfolgt. Das Vorhandensein und die Kompliziertheit der so von uns nicht im einzelnen betrachteten Kraftfelder an den Grenzen der Moleküle wird sich in unseren Formeln nur dadurch äußern, daß der Molekülradius von der Molekülgeschwindigkeit (d. i. von der Temperatur), bzw. der Geschwindigkeit der freien Elektronen, abhängig gedacht werden muß. Will man also unsere Formeln anwenden, so muß man der Erfahrung entnommene, für den betreffenden Fall passende Molekülradien einsetzen; umgekehrt können aber die Formeln auch dazu dienen, diese Radien aus der Erfahrung zu ermitteln und also die äußeren Kraftfelder der Moleküle (Atome) zu studieren, wie sie wirklich sind, unabhängig von der zweifelhaften Annahme, daß die gewöhnliche Elektrodynamik auf einzelne Atome oder Elektronen anwendbar sei.

Für jetzt werden wir die Molekülradien, sofern es sich um die Zusammenstöße der Moleküle untereinander oder mit Elektrizitätsträgern, und um den Gaszustand handelt, stets den Messungen über innere Reibung entnehmen¹⁾; denn dieser letztere Vorgang ist im wesentlichen vollkommen analog dem der Trägerwanderung und muß also zutreffende Radienwerte ergeben.

Was die Wechselwirkung der Moleküle mit freien Elektronen anlangt, so stehen zur Berechnung des hierfür einzu-

1) Man hat dabei seit Hrn. Millikans Messungen des elektrischen Elementarquants noch den Vorteil, die zur Berechnung des Radius nötige Loschmidt'sche Zahl vollkommen ausreichend zu kennen. Was den Einfluß der Temperatur anlangt, steht die durch die Reibungsmessungen geprüfte Sutherlandsche Beziehung zur Verfügung.

setzenden Molekylradius schon seit längerer Zeit die Beobachtungen an Kathodenstrahlen zur Verfügung. Die Untersuchung der Einwirkung verschieden schnell bewegter Elektronen (Kathodenstrahlen) auf Moleküle hat gezeigt¹⁾, daß bei großen Geschwindigkeiten der Elektronen die gewöhnlichen (gastheoretischen) Molekylradien überhaupt keine Rolle mehr spielen, sondern daß die Moleküle (Atome) dann von den Elektronen größtenteils durchquert werden; sind aber die Geschwindigkeiten genügend klein, so gelangt man zu Molekylradien, welche den für die innere Reibung der Gase maßgebenden Radien nahe gleichkommen, und welche von der Geschwindigkeit nur wenig abhängen. Da wir es nun in den hier zu behandelnden Problemen stets nur mit sehr geringen Elektronengeschwindigkeiten zu tun haben, so ist ersichtlich, daß man zu erster Annäherung sogar einheitlich, Molekülen wie Elektronen gegenüber, den der inneren Reibung bei der betreffenden Temperatur entsprechenden Molekylradius einsetzen kann.

Hervorgehoben muß jedoch werden, daß die direkte Erfahrung in bezug auf die langsamen Elektronen nur bis zu Geschwindigkeiten von 4 Volt, neuerdings bis zu ca. 0,5 Volt²⁾ herabgeht, während wir es bei der Elektrizitätsleitung mit noch geringeren Elektronengeschwindigkeiten zu tun haben.³⁾ Es ist daher wohl möglich, daß der Molekylradius den Elektronen gegenüber etwas größer einzusetzen wäre, als er sich aus der inneren Reibung oder der Absorption von 4 Volt- oder $\frac{1}{2}$ Volt-Strahlen ergibt. Wir führen daher in den Beispielen des Teiles II die Rechnung zwar für den der inneren Reibung entsprechenden Radius aus, berücksichtigen aber auch die Resultate, welche für den doppelten Wert des Radius sich ergäben. Zwischen diesen beiden Grenzen wird die Wirklichkeit zunächst wohl gesucht werden können (vgl. 8a).

1) P. Lenard, l. c. 1908.

2) Letzteres nach noch unveröffentlichten Messungen, welche Herr Franz Meyer im Radiolog. Institut ausgeführt hat und welche zeigen, daß die von mir zwischen 8 und 4 Volt gefundene, nahe Konstanz des absorbierenden Querschnittes auch bis zu $\frac{1}{2}$ Volt herab noch gilt.

3) Über diese Geschwindigkeiten vgl. 15, 16. Es kämen nach unseren Endresultaten (Teil II) etwa die in Tab. I angegebenen Geschwindigkeiten in Betracht (ca. 0,03 Volt bei gewöhnlicher Temperatur, 0,3 Volt in Flammen).

Die für die Elektrizitätsträger, d. i. für elektrisch nicht neutrale Moleküle (Atome) in Betracht kommenden Radien können in allen Fällen nur aus den Formeln selbst entnommen werden, um so mehr, als diese Träger auch durchaus nicht immer Moleküle von normaler Größe sind (vgl. darüber Teil II).¹⁾

2. Bezeichnungen und allgemeine Beziehungen.

F elektrische Feldstärke.

e Elementarquant der Elektrizität = $16,3 \cdot 10^{-20}$ Coulomb²⁾.

m Masse desselben = $0,96 \cdot 10^{-27}$ g³⁾.

v_e bzw. v_e mittlere ungeordnete Geschwindigkeit der Elektronen (vgl. 14, 37).

L_e mittlere freie Weglänge der Elektronen.

M Masse eines Gasmoleküls, für $H = 1,70 \cdot 10^{-24}$ g.

W mittlere ungeordnete Geschwindigkeit der Gasmoleküle.

L mittlere freie Weglänge der Moleküle.

M_e, W_e, L_e entsprechende Größen für Elektrizitätsträger.

$\mu = M_e / (M_e + M)$.

r Molekülradius (vgl. 1).

s Radiensumme von Träger und Gasmolekül.

D Dichte des Gases.

N Zahl der Gasmoleküle in der Volumeneinheit = $2,64 \cdot 10^{19}$ cm⁻³ bei 0° C. und 1 Atm.

ω Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Felde. Indizes bei ω (z. B. $\omega_{\text{abs.}}$, $\omega_{\text{frei gasth.}}$, $\omega_{\text{el.}}$) beziehen sich auf den Zustand des Elektrons während der Wanderung.

q in ununterbrochen freiem Zustande zurückgelegte Weglängenzahl eines Elektrons.

1) Ihrer Ladung wegen wären keine wesentlich anderen Radien der Elektrizitätsträger — wenigstens der negativen — zu erwarten, als bei neutralen Molekülen. Denn wenn wir nach Maßgabe der Kathodenstrahlabsorptionsbeobachtungen annehmen, daß freie Elektronen im wesentlichen unabgelenkt an neutralen Molekülen außerhalb deren Radius vorbeigehen, so gilt dies auch für negative Träger, d. i. für Elektronen, die mit Molekülmasse verbunden sind, falls „gastheoretische Geschwindigkeiten“ (2) herrschen. Denn für Ablenkungen durch elektrische Kräfte ist die lebendige Kraft maßgebend. Für Ablenkungen durch magnetische Kraft gilt der Schluß in verstärktem Maße, denn bei diesen wirkt nur die erste Potenz der Geschwindigkeit (vgl. z. B. die Ablenkungsgleichungen Wied. Ann. 64. p. 285, 296. 1898).

2) R. A. Millikan, Phys. Rev. 32. April 1911.

3) Da wir keine größere Annäherung erstreben als auf $1/1000$, wird m als Summand neben M oder M_e stets stillschweigend vernachlässigt werden. Es ist z. B. m/M für Wasserstoffatome = $1/1840$, für Stickstoffmoleküle = $1/30000$.

ξ in ununterbrochen absorbiertem (Träger-) Zustand zurückgelegte Weglängenzahl.

„Gastheoretische Geschwindigkeit“ der Elektronen nennen wir diejenige ungeordnete Geschwindigkeit, welche Gasmolekülen von Elektronenmasse bei der betreffenden Temperatur (T° abs.) nach der kinetischen Gastheorie (im Mittel) zukäme; sie ist

$$= W\sqrt{M/m} = 6,58\sqrt{T}\text{ km/sec} = 1,23 \cdot 10^{-4} T \text{ Volt}$$

(vgl. Tab. I w. u.).

a_1 (bzw. a_{1e} vgl. 37) Verhältnisszahl, welche die ungeordnete Elektronengeschwindigkeit v_1 (bzw. v_{1e}) als Multiplum der gastheoretischen Geschwindigkeit angibt. Es ist demnach

$$v_1 = a_1 W\sqrt{M/m} = a_1 W_e\sqrt{M_e/m}.$$

Da wir die Zahlen der Träger und der freien Elektronen stets klein annehmen im Vergleich zur Gesamtzahl N der Moleküle, so gilt nach Maxwell¹⁾

$$L_q = 1/N\pi r^2 \sqrt{1 + W^2/v_1^2} = 1/N\pi r^2$$

(da niemals $a_1 \ll 1$ ist);

$$L_i = W_i/N\pi s^2 \sqrt{W_i^2 + W^2} = \sqrt{\mu M/M_i} / N\pi s^2;$$

$$L = 1/4 \sqrt{2} N\pi r^2.$$

A. Dauernde Zustände.

Wir beginnen hier mit der Betrachtung dreier einfacher Fälle (A, a, b, c).

A, a. Dauernd absorbierte Elektronen.

3. Dies ist der Fall von Trägern beliebiger Größe. Er ist bereits im früheren (l. c. 1900, p. 313) erledigt; die Wandergeschwindigkeit (dort mit ω bezeichnet) ist in der hier benutzten Bezeichnungsweise²⁾:

1) J. C. Maxwell, Phil. Mag. (4) 19. p. 29. 1860.

2) Diese hier folgende, aus der früheren Arbeit übernommene Gleichung enthält bereits den Kern aller weiteren Entwicklungen; denn sie gilt ihrer Ableitung nach für wandernde, mit e geladene Massen M_i von jeder beliebigen Größe und räumlichen Abmessung, falls nur letztere nicht bis zur Größenordnung der freien Weglängen geht. Der Leser jener früheren Mitteilung wird bemerken, daß dort (bei den nur in Worten angegebenen Mittelwertbildungen durch Integrale) bereits dieselben Prinzipien befolgt sind, wie hier unter 1 angegeben. (Es sei bei dieser Gelegenheit ein übrigens leicht ersichtlicher Druckfehler in der Gleichung (3) p. 313 l. c. 1900 angemerkt: es soll dort $1/M$ statt $1/m$ heißen.)

$$(3)^1 \left\{ \begin{array}{l} \omega_{\text{abs.}} = \frac{L_i}{W_i} e F \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{2 M_i} \right), \\ \text{was auch geschrieben werden kann:} \\ \omega_{\text{abs.}} = \frac{L_i}{W_i} \frac{e F}{2 M_i} \frac{1 + \mu}{1 - \mu} = \frac{e F}{D \pi s^2 W} \cdot \frac{1 + \mu}{2 \sqrt{\mu}}. \end{array} \right.$$

4. *Spezialfälle.* — Wird $M_i = M$ ($\mu = \frac{1}{2}$), sind also Träger und die übrigen, unelektrischen Gasmoleküle von gleicher Masse, so wird (vgl. l. c. 1900 ω_0)

$$(4) \quad \omega_{\text{abs.}} = \frac{3}{2} \frac{L e F}{W M} = \frac{3}{2 \pi \sqrt{2}} \cdot \frac{e F}{D s^2 W}.$$

Wird M_i sehr groß ($\mu = 1$), so wird (l. c. 1900 ω_0)

$$(4a) \quad \omega_{\text{abs.}} = \frac{1}{\pi} \frac{e F}{D s^2 W},$$

was sich von (4) nur sehr wenig unterscheidet.

5. Überhaupt ist die *Trägermasse* M von *sehr geringem Einfluß auf die Wanderungsgeschwindigkeit*, solange diese Masse nicht wesentlich kleiner ist als die Molekülmasse M . Denn $(1 + \mu)/2\sqrt{\mu}$ in Gleichung (3) ändert sich nur von 1,06 auf 1,00, wenn μ von $\frac{1}{2}$ auf 1 geht. Der *Trägerradius* ist dagegen stets wesentlich bestimmend für die *Wanderungsgeschwindigkeit*.²⁾

1) Handelt es sich um Gasgemische, welche nicht als ein Hauptgas mit geringen Beimengungen aufgefaßt werden können, ist also M nicht einheitlich, so gilt für $\omega_{\text{abs.}}$ die von Hrn. W. Altberg (Ann. d. Phys. 37. p. 876. 1912) entwickelte kompliziertere Gleichung.

2) Diese bereits in den Gleichungen von 1900 (l. c.) enthaltenen Beziehungen fehlen (auch viel später noch) in den Gleichungen anderer Autoren (vgl. Fußnote 2 auf der 3. Seite der Einleitung). Dies hatte die Folge, daß letztere Gleichungen mehrfach zu Fehlschlüssen geführt haben. So bei der Wanderung verschieden schwerer Atome in der Flamme (Phil. Mag. (6) 21. p. 712. 1911), wo es heißt: „The equality of the velocities of a Li ion and a Cs ion is difficult to explain on the view that they are simply single atoms, for we should expect the velocity to depend on the atomic weight. The main object of this paper is to point a way out of this difficulty“ (der Ausweg wird aber dort nicht gefunden). Vgl. dazu auch E. N. da C. Andrade, Diss. p. 42. Heidelberg 1911). Ebenso bei der Wanderung schwerer, radioaktiver Atome, Proc. Roy. Soc. A 82. p. 500. 1909. (Vgl. dazu G. Eekmann, Jahrb. der Radioaktivität 9. p. 158. 1912).

Der einfache Grund für den geringen Einfluß der Trägermasse liegt darin, daß der Verlust an Beschleunigung innerhalb jeder freien Weg-

6. Diese Formeln wird man anwenden, wenn es bereits sichergestellt ist, daß freie Elektronen überhaupt nicht vorkommen, wie es z. B. in Gasen wie Sauerstoff, Kohlensäure nach bisheriger Erfahrung im wesentlichen der Fall ist. Man kann dann aus der beobachteten Wanderungsgeschwindigkeit mit Hilfe der Formeln den Trägerradius berechnen. Hierauf gehen wir im II. Teil ein. Die Kenntnis der Trägermasse ist dazu (nach 5.) in erster Annäherung nicht erforderlich.

6a. Dieselben Formeln kommen auch in Betracht, sobald es sich um *Bewegungen sehr kleiner Körper in einem Gase unter dem Einfluß irgendwelcher Kräfte* handelt; denn man kann für eF jede beliebige Kraft substituieren, z. B. auch die Schwerkraft. Die Formeln würden also anwendbar sein auf das Herabsinken von Nebelkernen in einem Gase, oder auf das Herabsinken (oder Aufsteigen) fremder, in Luft freigelassener, schwererer (oder leichter)er) Moleküle. Die Grenze der Gültigkeit der Formeln muß erreicht sein, sobald der Radius des bewegten Körpers von der Größenordnung der freien Weglänge der

länge, welche mit größerer Trägermasse verbunden ist, nahezu kompensiert wird durch die damit ebenfalls verbundene größere Aufhäufung der Geschwindigkeiten von Weglänge zu Weglänge.

Dies können die Gleichungen nur dann wiedergeben, wenn sie *beide* Massen, Träger- und Molekülmasse, enthalten. Unter den Autoren, welche ihre Gleichungen neuerdings auch hierauf eingerichtet haben, ist besonders Hr. P. Langevin zu erwähnen (Ann. d. Chem. et de Phys. (8) 5. p. 245. 1905), dessen Theorie der Wanderungen noch besonders durch die Einführung von Fernkräften ausgezeichnet ist. Auf diese letzteren Kräfte gehen wir weiter unten (8a) ein; sieht man von denselben ab, so stimmen Hrn. Langevins Gleichungen mit unserer Gleichung (4) (Spezialfall $M = M_0$) überein. Im allgemeinen Falle ist, soweit ich sehe, die Übereinstimmung nicht vollkommen. Es erscheint bei Hrn. Langevin die von uns mit $1 + \mu$ bezeichnete Größe (Zähler in der Gleichung (3)) durchweg mit dem Werte $\frac{1}{2}$, während sie bei uns für die drei Fälle: M_0 sehr klein (freie Elektronen oder auch H-Atome in Luft); $M_0 = M$; M_0 sehr groß — die beziehlichen Werte 1, $\frac{1}{2}$, 2 annimmt. Dieser Unterschied ist in erster Annäherung unwesentlich, und es würden alle Schlüsse der vorliegenden Arbeit unverändert bleiben, wenn man an Stelle unserer älteren Formeln die neueren von Hrn. Langevin benutzen wollte, jedoch mit Fortlassung der Fernkräfte aus den letzteren. Was die Quelle des Unterschiedes anlangt, so glaube ich die physikalischen Voraussetzungen meiner Ableitung l. c. 1900 genügend klar dargelegt zu haben, um dem Leser der beiderseitigen Arbeiten eigenes Urteil zu ermöglichen.

Gasmoleküle ist.¹⁾ Er ist dann zu groß für unsere Formeln, aber doch noch zu klein für die Widerstandsgleichungen von Stokes und Kirchhoff.²⁾

A, b. Dauernd freie Elektronen, welche mit gastheoretischer Geschwindigkeit nach Art von Gasmolekülen sich bewegen.

Dies ist die gewöhnliche Annahme des unter elastischen Stößen an den Molekülen hin- und herreflektierten Elektronen³⁾, wobei dieselben von selber die hier vorausgesetzte ungeordnete Geschwindigkeit annehmen und (im Mittel) beibehalten. Die Werte dieser von uns als „gas-theoretisch“ bezeichneten Geschwindigkeit (vgl. 2) sind zur besseren Anschaulichkeit für einige Temperaturen in der folgenden Tab. I verzeichnet.

7. Auch dieser Fall A, b ist bereits in der früheren Ableitung erledigt. Es gilt für ihn die Lösung (l. c. 1900 mit ω_0 bezeichnet, auch aus Gleichung (3) mit $L_t = L_q$, $W_t = W \sqrt{M/m}$, $M_t = m$ zu erhalten):

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} \omega_{\text{frei, gasth.}} = \frac{1}{2\pi} \frac{eF}{Dr^2W} \sqrt{\frac{M}{m}}, \\ \text{oder auch} \\ = \frac{1}{2} \frac{L_q}{W} \frac{eF}{\sqrt{Mm}}, \end{array} \right.$$

oder nach Gleichung (4)

$$(7a) \quad = \frac{4\sqrt{2}}{3} \sqrt{\frac{M}{m}} \cdot \omega_{\text{abs.}}$$

1) Das ergibt sich unmittelbar aus der 1900 (l. c.) mitgeteilten Ableitung der Formeln, und es wurde auch schon früher auf diese Gültigkeitsgrenze aufmerksam gemacht (A. Becker, Ann. d. Phys. 31. p. 122. 1910; P. Lenard u. C. Ramsauer, Heidelb. Akad. 32. Abh. p. 12. 1910).

2) Auf diese schwer zu überbrückende Lücke in den Gültigkeitsbereichen beziehen sich die theoretischen Untersuchungen von Hrn. E. Cunningham, Proc. Roy. Soc. (A) 83. p. 857. 1910 und die Experimentaluntersuchungen von Hrn. R. A. Millikan, Phys. Rev. 32. p. 376. 1911. Vgl. auch M. Reinganum, Verh. d. Phys. Ges. 12. 1910, wo auch (p. 1034) eine Formel hergeleitet wird, die mit der obigen Gleichung (3) (wenigstens für den Fall $M=m$) identisch ist.

3) Stöße zwischen den Elektronen untereinander nehmen wir nicht an, da sich gezeigt hat, daß zwei entgegengesetzt gerichtete Kathodenstrahlen, denselben Raum durchsetzend, einander nicht stören (Ann. d. Phys. 8. p. 185. 1902), was außerordentlich kleinen Elektronenradien entspricht, weshalb hier auch $s=r$ wird.

Tabelle I.

Gastheoretische Elektronengeschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur		Geschwindigkeit	
Centigrade absolut	Bemerkung	km sec	Volt
0		0	0
4	Heliumtemperatur	13	0,00049
16	flüssiger Wasserstoff	26	0,00197
100	flüssige Luft	66	0,0123
273	0° C.	109	0,0337
289	16° C. (Zimmertemp.)	112	0,0356
400	127° C.	131	0,0492
2173	1900° C. (Bunsenflamme)	306	0,267
10000	Fixsterntemperatur	657	1,23
16300		836	2,0
81000		1880	10
89200	Beginn sekundärer Kathodenstrahlung	1980	11

8. Man sieht aus der letzten dieser Gleichungen unmittelbar, daß die Wanderungsgeschwindigkeit der freien, gastheoretisch bewegten Elektronen stets sehr viel größer ist als die der absorbierten Elektronen (Elektrizitätsträger). Es ist daher mit Recht aus Beobachtungen sehr großer (negativer) Wanderungsgeschwindigkeiten auf die Gegenwart freier Elektronen geschlossen worden (zuerst 1902 an Flammen, vgl. die Einleitung).

Beispiel; Bunsenflamme. — Berechnet man jedoch nach Gleichung (7) den numerischen Wert der Wanderungsgeschwindigkeit, so zeigt er sich weit größer als er jemals bisher wirklich beobachtet ist. Die größte gemessene negative Wanderungsgeschwindigkeit, nämlich die in der Bunsenflamme, ist

$$1600 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} / \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}^1)$$

während Gleichung (7) für diesen Fall

$$19000 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} / \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$$

1) Nach Hrn. G. Moreaus Beobachtungen, vgl. Teil II.

ergibt.¹⁾ Dies zeigt an, daß die Annahme rein gastheoretischer Bewegungen der Elektronen nicht zutrifft.

8a. Übereinstimmung zwischen der beobachteten und der nach Gleichung (7) berechneten Wanderungsgeschwindigkeit der Elektronen in der Bunsenflamme würde bestehen, wenn man den mittleren Molekularquerschnitt $r^2 \pi$ der Flammengase 12 mal so groß einsetzte, als es der Reibungskonstante der Flammengase entspricht. Es würde dies der Annahme gleichkommen, daß alle Elektronen, welche innerhalb eines entsprechend großen Umkreises (mit $\sqrt{12}$ fachem Molekülradius) gegen ein Flammenmolekül gelangen, vollkommen zerstreut werden, so daß beim Weggange von dem Molekül für jedes beliebige dieser Elektronen jede Richtung der Bahn gleich wahrscheinlich wäre, und daß außerhalb dieses Umkreises nur ungestörte, gradlinige Vorbeigänge stattfänden.²⁾ Diese Verteilung der Elektronenbahnen, oder eine ihr nahekommende, in bezug auf die Wanderungsgeschwindigkeit äquivalente Verteilung, könnte durch Fernkräfte hervorgebracht werden, welche zwischen den Molekülen der Flamme und den Elektronen wirkten. Solche Fernkräfte sind in der Tat von Hrn. P. Langevin in seiner Theorie der elektrischen Wanderungen eingeführt worden³⁾, und da dieser Autor bei der höchst sinnreichen Durchführung seiner Theorie eben auch für den Fall der Bunsenflamme zu Übereinstimmung mit der Erfahrung gelangt (l. c. p. 286)⁴⁾, so folgt aus unserer Rechnung, daß die von ihm angenommenen Fernkräfte für diesen Fall, d. i. für Elektronengeschwindigkeiten von rund 0,3 Volt (vgl. Tab. I),

1) Die numerischen Daten der Rechnung vgl. in Teil II; es sei hier nur erwähnt, daß der Molekülradius r nach Hrn. A. Beckers Beobachtungen über die innere Reibung $= 0,123 \cdot 10^{-8}$ mm gesetzt ist.

2) Es ist dies die unseren Annahmen (1) entsprechende Wirkung der Fläche $r^2 \pi$ in Gleichung (7).

3) P. Langevin, Ann. de Chim. et de Phys. (8) 5. p. 245. 1905.

4) Das von Hrn. Langevin für die positiven Träger in der Gasflamme abgeleitete Resultat (daß sie Wasserstoffatome seien, l. c. p. 287) kann jedenfalls nur etwa zufällig zutreffen; denn die eingesetzte Wanderungsgeschwindigkeit ist ca. 20 mal zu groß (vgl. E. N. da C. Andrade, Diss. p. 40. Heidelberg, Nov. 1911). Diese Träger sind in Metallflammen (auf welche die bisherigen Messungen der Wanderungsgeschwindigkeiten sich beziehen) metallischer Natur (vgl. Andrade, l. c.).

der Bedingung wirklich genügen, jene, vollkommener Zerstreuung der Elektronen innerhalb des 12 fachen Molekülquerschnittes äquivalente Wirkung zu ergeben.

Nicht viel Fernkräfte zwischen Elektronen und Flamm-molekülen. — Vergleicht man nun aber diese Wirkung der angenommenen Fernkräfte mit der Erfahrung, welche über die Vorbeigänge von Elektronen an Molekülen (schon seit 1903) vorliegt, so findet man schroffen Widerspruch. Die von mir angestellten Versuche¹⁾ haben gezeigt, daß langsam bewegte Elektronen (Kathodenstrahlen von 4 Volt Geschwindigkeit) außerhalb des einfachen, gewöhnlichen (der inneren Reibung entsprechenden) Molekülquerschnittes keine sehr starke Änderung ihrer Bahnrichtung und keinesfalls vollständige Zerstreuung erfahren. Nur der auf diesen einfachen Molekülquerschnitt fallende Teil des Elektronenstrahlbündels war vernichtet (absorbiert²⁾), der Rest blieb im wesentlichen unbeeinflusst. *Geringe* Bahnkrümmungen außerhalb des gewöhnlichen Molekülquerschnittes vorbeigehender Elektronen wären bei meinen Versuchen unbemerkt geblieben, da die von der auffangenden Fläche des Apparates in dieser Weise abgelenkten Elektronen ersetzt würden durch andere, die durch dieselbe Wirkung hingelenkt würden³⁾; *vollständige* Zerstreuung innerhalb des 12 fachen Molekülquerschnittes hätte jedoch in meinen Versuchen fast genau den Effekt eines verzwölffachten absorbierenden Querschnittes der Moleküle haben müssen, wogegen nur

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. p. 714. 1903. Es wurden Luft, CO., Ar und H₂ untersucht. Später sind diese Versuche von Hrn. P. Robinson auch auf N₂, O₂ und CO ausgedehnt worden (Ann. d. Phys. 31. p. 805. 1910).

2) Zu bemerken ist hierzu, daß die von mir beobachtete Vernichtung des Strahlenbündels, welche ich als Absorption (Haften der Elektronen an den Molekülen, welche sie getroffen haben) gedeutet habe, nach dem Ausfall der rein *elektrometrischen* Versuche auch als vollkommen diffuse Zerstreuung gedeutet werden könnte, aber *nur innerhalb des gewöhnlichen Molekülradius*; doch sprechen selbst hiergegen andere Erfahrungen (vgl. Fußnote 3 zu 35).

3) Vgl. die Diskussion über die Strahldiffusion als Fehlerquelle bei den Absorptionsmessungen, l. c. und auch bereits Wied. Ann. 56. p. 255. 1895.

nahe der einfache Querschnitt sich fand.¹⁾ Dabei war die Geschwindigkeit der Elektronen (4 Volt) allerdings größer als die gastheoretische in der Bunsenflamme (ca. 0,3 Volt); aber einerseits habe ich (l. c.) gezeigt, daß beim Übergang von 8 Volt auf 4 Volt keine starke Änderung des wirksamen Molekülquerschnittes mehr eintritt, und andererseits haben die bereits erwähnten Versuche von Hrn. Franz Meyer (vgl. 1) diese Konstanz des Querschnittes auch bis zu ca. 0,5 Volt hin bestätigt, was von jener gastheoretischen Geschwindigkeit nicht mehr fern ist.

Soweit daher die Erfahrung gegenwärtig geht, ist zu sagen, daß *derartige Fernkräfte zwischen Elektronen und neutralen Molekülen*, wie sie Hrn. Langevins Theorie annimmt, *bei den gewöhnlichen Gasen* (N_2 , O_2 , CO_2 usw.) *keineswegs wirksam gefunden wurden*. Sofern also diese Theorie der herrschenden Elektrodynamik entspricht, wäre hier ein Fall des Versagens dieser Elektrodynamik in ihrer Anwendung auf die Kraftfelder einzelner Atome und Elektronen zu konstatieren. Daß solches Versagen zu erwarten ist, sobald man diese elementaren Kraftfelder nach Maxwells Gleichungen zu behandeln versucht, als wären sie von gleicher Konstitution wie die Kraftfelder großer Körper, die Unzahlen von Elektronen enthalten, habe ich aus allgemeineren Überlegungen bereits früher erörtert.²⁾

Die weitere Verfolgung dieses Gegenstandes muß von

1) Nur beim H_2 -Molekül griffen die nachweisbaren Kraftfelder sehr merklich über den gewöhnlichen Molekularquerschnitt hinaus (etwa auf dessen Dreifaches; l. c. p. 741). Bei Metallatomen erfolgte Wirkung vorbeigehender, schneller Elektronen (nämlich Abtrennung eines Elektrons vom Metallatom) in noch weit größerem Umkreis (vgl. Heidelb. Akad. (A) 5. Abh. p. 40. 1912); dies steht indessen nicht in unmittelbarer Beziehung zum gegenwärtigen Problem. Dasselbe gilt auch für den Fall *positiv geladener* Moleküle, Elektronen gegenüber; daß in diesem Falle auf viel größere Distanzen als Molekylradius Kräfte merklich sind, schließe ich aus dem Wert des Rekombinationskoeffizienten r (Heidelb. Akad. 34. Abh. p. 7. 1911), welcher wesentlich über Eins geht, wie mir numerische Rechnungen über Metallflammen und Kanalstrahlen nach den l. c. angegebenen Gleichungen gezeigt haben (vgl. Teil III).

2) Vgl. „Über Äther und Materie“, 2. Aufl. p. 34. Heidelberg 1911 (1. Aufl. p. 17. 1910). Zu ähnlichem Schlusse kommt auf anderem Wege Hr. E. Gebrcke (Phys. Ges. Berlin 14. p. 379 u. 945. 1912).

größtem Interesse sein, und die hier noch folgenden Entwicklungen sollen eines der Mittel dazu bieten.

9. Wir wenden uns nun zur Untersuchung einer anderen Annahme über die Elektronenbewegung, indem wir die Voraussetzung gastheoretischer Geschwindigkeiten der Elektronen fallen lassen, den dauernd freien Zustand mit Reflexionen an den Molekülen jedoch noch beibehalten.

A, c. Dauernd freie Elektronen, welche mit beliebiger Geschwindigkeit v_1 ($= a_1$ -fach gastheoretisch) nach Art von Gasmolekülen sich bewegen.

Auch dieser Fall ist bereits im früheren einbegriffen. Es ergibt sich (1900 l. c. p. 313, L durch L_q und F durch v_1 ersetzt, $1/M$ gegen $1/2m$ vernachlässigt; oder in Gleichung (3) L_i durch L_q , W_i durch v_1 , M_i durch m ersetzt):

$$(9)^1 \left\{ \begin{aligned} \omega_{\text{frei}, v_1} &= \frac{1}{2} \frac{L_q}{v_1} \frac{eF}{m} = \frac{1}{2} \frac{L_q}{a_1 W} \frac{eF}{\sqrt{Mm}}, \\ &\text{oder nach Gleichung (7)} \\ &= \frac{1}{a_1} \cdot \omega_{\text{frei, gasth.}} \end{aligned} \right.$$

Die Wanderungsgeschwindigkeit freier, reflektierter Elektronen ist also verkehrt proportional deren ungeordneter Geschwindigkeit v_1 .

10. Dieser Fall kann in verschiedener Weise aufgefaßt werden. Man kann die gewöhnliche Annahme (quasi-) elastischer Reflexion der Elektronen machen; dann könnte aber die beliebige Geschwindigkeit v_1 der Elektronen nicht dauernd bestehen, sondern sie müßte eben durch die Reflexionen selbst, bald in gastheoretische Geschwindigkeit ($a_1 = 1$) übergehen. Der Fall wäre dann überhaupt nur bei kurz dauernden, nicht stationären Zuständen realisiert zu erwarten, und in dieser Weise betrachten wir ihn auch später (B, b; B, c; C, b). Man könnte

1) Die erste Form zeigt unmittelbar, daß die Wanderungsgeschwindigkeit freier, reflektierter Elektronen gleich deren mittlerer Feldgeschwindigkeit während jeder einzelnen freien Weglänge ist; eine merkliche Anhäufung der Feldgeschwindigkeiten von Weglänge zu Weglänge findet in den Fällen A, b und A, c wegen der Kleinheit der Elektronenmasse nicht statt.

aber auch annehmen, daß es sich um Absorption von verschwindend kurzer Dauer mit *sofortigem* (*spontanem*) Wiederfreierwerden des Elektrons handelt, wobei v_1 die dann dauernd in jeder freien Weglänge bestehende Anfangsgeschwindigkeit der Wiederemission wäre. Diese Auffassung verfolgen wir nicht weiter, da sie in der bisherigen, direkten Erfahrung an Elektronen (Kathodenstrahlen) gar keinen Halt findet.¹⁾

11. Freie Elektronen und absorbierte Elektronen (negative Träger von molekularer Größe) würden nach den Gleichungen (9) und (7a) gleich schnell wandern, wenn

$$a_1 = 4 \sqrt{2} M / 3 \sqrt{m},$$

d. i. wenn die ungeordnete Geschwindigkeit der Elektronen

$$v_1 = 4 \sqrt{2} M W / 3 m$$

ist. Man sieht daraus, daß die Gegenwart freier Elektronen nicht immer durch abnorm große Wanderungsgeschwindigkeit sich zu erkennen geben muß. Allerdings kommen so große Werte von a_1 , daß jene Gleichheit der beiden Wanderungsgeschwindigkeiten einträte, in den bisher untersuchten Fällen ohne weiteres nicht vor (vgl. Teil II).²⁾

12. *Beispiel; Bunsenflamme.* — Der Fall A, c, dauernd freier, reflektierter Elektronen mit der ungeordneten Geschwindigkeit v_1 , würde bei der Bunsenflamme die beobachtete Wanderungsgeschwindigkeit von

$$1600 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} / \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$$

ergeben, wenn man $a_1 = 12$ setzte. Daß eine so große ungeordnete Elektronengeschwindigkeit der Wirklichkeit entspräche, ist aber nach gegenwärtiger Kenntnis unwahrscheinlich; denn diese Geschwindigkeit würde nahezu 40 Volt be-

1) Wir werden vielmehr die Wiederemission eines absorbierten Elektrons stets durch *äußeren Anlaß* hervorgebracht annehmen, speziell durch Nähewirkung beim Zusammenstoß des Trägers mit anderen Molekülen (vgl. 13.), wobei nach unseren Endresultaten die Aufnahme eines an das absorbierte Elektron kommenden Energiequants die Energie seiner Anfangsgeschwindigkeit hergibt (vgl. Teil II).

2) Es sei bemerkt, daß wir bei intermittierend freien Elektronen ebenfalls mögliche Fälle der Verringerung der Wanderungsgeschwindigkeit durch das Freiwerden der Elektronen finden werden (vgl. 26, 29).

deuten (vgl. Tab. I), was mit Nebenerscheinungen, namentlich Sekundärstrahlung, verbunden sein müßte, von denen kein Zeichen vorhanden ist (vgl. 16).

Die Annahme dauernd freier, reflektierter Elektronen führt also in keiner Weise zu Übereinstimmung mit der Erfahrung, und es gilt dies nicht nur bei der Bunsenflamme, sondern auch in den anderen, bisher untersuchten Fällen der Gasleitung durch freie Elektronen (vgl. Teil II).

B. Wechselnde Zustände.

B. a. Über Wiederfreiwerden absorbierten Elektronen.

Es wandere das betrachtete Elektron eine Zeit lang in freiem Zustande, eine andere Zeit lang im absorbierten Zustande (als negativer Elektrizitätsträger), worauf es wieder frei werden kann, so daß der Wechsel der beiden Zustände sich beliebig oft wiederholt.

13. Das Wiederfreiwerden eines absorbierten Elektrons nehmen wir veranlaßt an durch Zusammentreffen des negativen Elektrizitätsträgers mit anderen Molekülen.¹⁾ Es entspricht dies der Annahme, daß andere Anlässe des Wiederfreiwerdens (z. B. elektronenbefreiende Strahlung, wie Kathodenstrahlen von geeigneter Geschwindigkeit, ultraviolettes Licht) nicht vorhanden seien. Wir rechnen daher die Zeitdauer des absorbierten (Träger-) Zustandes des Elektrons nach der Zahl ξ der freien Weglängen, längs welchen er statthat. Es ist jedoch hervorzuheben, daß unsere Resultate auch für das Vorhandensein beliebiger elektronenbefreiender Wirkungen anwendbar bleiben; denn das Produkt aus ξ und der mittleren Dauer des freien Weges gibt ganz allgemein die Zeitdauer des absorbierten (Träger-) Zustandes an, aus welchem

1) Wir nehmen dabei an, daß die starke Annäherung von Träger und Molekül durch das Ineingreifen von deren Kraftfeldern eine auslösende Wirkung ausübt (Nähewirkung; vgl. Ann. d. Phys. 17. p. 244. 1905), wodurch das Elektron abgetrennt wird. Wenn das Elektron außerdem noch eine Anfangsgeschwindigkeit erhält (wie wir im oben folgenden annehmen), so muß dafür eine besondere Energiequelle gesucht werden; wir finden dieselbe in den Endresultaten dieser Untersuchung in der thermischen Energie (Teil II).

Grunde auch immer dieser Zustand durch Wiederabtrennung des Elektrons sein Ende findet.

14. Bei dieser Wiederabtrennung des Elektrons, wobei der negative Träger in ein neutrales Molekül (bzw. Atom) und das freie Elektron sich teilt, ist eine gewisse Anfangsgeschwindigkeit (v_1) des Elektrons anzunehmen, mit welcher es das Atom verläßt.¹⁾

Was diese *Anfangsgeschwindigkeiten* v_1 anlangt, ist ganz allgemein folgendes zu bemerken: Wir nehmen stets jede Richtung der Anfangsgeschwindigkeit v_1 als gleich wahrscheinlich an, so daß v_1 ebenso zu den ungeordneten Geschwindigkeiten zählt, wie die molekularen Geschwindigkeiten auch. Der ungeordneten Geschwindigkeit der Elektronen ist ihre geordnete Geschwindigkeit in Feldrichtung, die „*Feldgeschwindigkeit*“, wie wir sie kurz nennen wollen, superponiert (wie bereits 1900 l. c. angenommen). Der Mittelwert dieser Feldgeschwindigkeiten, über eine beobachtbare Strecke genommen, ist die gesuchte Wanderungsgeschwindigkeit.

15. Es ist nun wichtig, hervorzuheben, daß eine der Feldstärke proportionale Wanderungsgeschwindigkeit (*Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes*, wie sie bei kleinen Feldern in Gasen von atmosphärischem Druck stets ebenso wie in Metallen beobachtet wurde) nur dann resultiert, wenn die ungeordnete Geschwindigkeit groß ist gegenüber der ihr superponierten Feldgeschwindigkeit. Dies gilt auch für Elektrizitätsträger ganz beliebiger Masse. Die Richtigkeit der Behauptung ergibt sich aus der (bereits 1900 l. c. p. 312, 313 enthaltenen) Überlegung, daß die beobachtbare Wanderungsgeschwindigkeit stets ein bestimmter, durch die Verluste an Feldgeschwindigkeit bei den Zusammenstößen gegebener Bruchteil derjenigen geordneten Endgeschwindigkeit ist, welche die Träger unter dem Einflusse des elektrischen Feldes innerhalb ihrer freien Weglänge erhalten. Dieser Verlust an geordneter Geschwindigkeit bei den Zusammenstößen ist unabhängig von der Feldstärke;

1) Diese Anfangsgeschwindigkeit soll, wie auch alle übrigen Geschwindigkeiten, stets absolut (d. h. relativ zur ruhenden Gesamtmasse des Gases) verstanden werden, nicht etwa relativ zum bewegten Gas-molekül, von welchem das Freiwerden stattgefunden hat.

es muß also bereits die Endgeschwindigkeit in der freien Weglänge proportional der Feldstärke ausfallen, wenn das Ohmsche Gesetz gelten soll. Diese Bedingung kann aber nur dann erfüllt sein, wenn das Feld auf jeder freien Weglänge eine konstante, von der Größe des Feldes unabhängige Zeit lang beschleunigend wirkt. Die Konstanz der mittleren freien Weglänge genügt nicht; es muß auch die mittlere Geschwindigkeit, mit welcher die freie Weglänge durchlaufen wird, konstant (unabhängig vom Feld) sein, und dies ist eben nur dann der Fall, wenn eine genügend große ungeordnete Geschwindigkeit vorhanden ist, gegenüber welcher die hinzukommende, geordnete Komponente verschwindet, wie behauptet wurde.

Das genannte Verhältnis zwischen geordneter und ungeordneter Geschwindigkeit hat den Wert $eFL_i/M_iW_i^2$, ist also unabhängig vom Molekulargewicht und von der Temperatur des Gases bei konstantem Druck¹⁾; es beträgt für $F = 100$ Volt/cm 0,07. Man sieht daraus, daß die Wanderungsgeschwindigkeit gastheoretisch bewegter Träger bei atmosphärischem Druck erst bei noch größeren Feldern nicht mehr angenähert dem Feld proportional (sondern langsamer als dieses steigend) zu erwarten wäre. Bei vermindertem Druck müssen die Abweichungen schon bei kleineren Feldern merklich werden.

Untere Grenze für die Elektronengeschwindigkeiten. — Handelt es sich um die Wanderung freier Elektronen und haben dieselben gastheoretische Geschwindigkeit, so ändert sich im vorbetrachteten Verhältnisse nur die freie Weglänge, die den Faktor $4\sqrt{2}$ erhält, so daß das Verhältnis für $F = 100$ Volt/cm 0,49 wird, was die Möglichkeit merklichen Auftretens der Abweichungen vom Ohmschen Gesetz verstärkt. Haben die Elektronen a_1 -fach gastheoretische Geschwindigkeit, so tritt der Faktor $1/a_1^2$ zum Verhältnis; es würde dann bei $a_1 = \frac{1}{2}$ das Verhältnis schon bei 10 Volt/cm 0,16 werden.²⁾ Es ist hier-

1) Abgesehen von der relativ geringen Abhängigkeit des Molekularradius von der Temperatur.

2) In den festen Metallen ist das betrachtete Verhältnis in demselben Maße als sehr klein, das Ohmsche Gesetz also als gültig zu erwarten, als die freien Weglängen der Elektronen bei der dichten Lagerung der Atome klein angenommen werden können, was bei gewöhnlicher Temperatur wohl zutrifft. Bei sinkender Temperatur ist das Ver-

nach aus der bekannten Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes für kleine Felder zu schließen, daß sehr viel kleinere als gas-theoretische Geschwindigkeiten der Elektronen in den betreffenden Fällen nicht vorkommen. Die vollständige Gleichung zur Berechnung der Elektronengeschwindigkeit aus gemessenen Abweichungen vom Ohmschen Gesetz findet man im Teil II.

16. Als obere Grenze für die möglichen Anfangsgeschwindigkeiten ergibt sich 11 Volt aus der Tatsache, daß sekundäre Kathodenstrahlung, welche über 11 Volt¹⁾ aufträte und den Charakter der Elektrizitätsleitung völlig verändern würde, nicht anzunehmen ist. Diese Grenze von 11 Volt bedeutet (vgl. Tab. I) bei Zimmertemperatur $a_1 < 18$, bei der Temperatur der Bunsenflamme $a_1 < 6,2$. Es ist bei dem geringen Leitvermögen der metallfreien Bunsenflamme mindestens sehr unwahrscheinlich, daß Sekundärstrahlung mitwirkt.

B, b. Freies Elektron, das ohne alle Reflexionen sofort absorbiert wird und als Träger weiterwandert.

17. Wir betrachten einen Träger von der Masse M_i , der durch Absorption eines Elektrons von der augenblicklichen Feldgeschwindigkeit u entstanden ist und der zwischen Molekülen von der Masse M und der Molekulargeschwindigkeit W wandert, ξ freie Weglängen L_i lang. Es werde die mittlere Wanderungsgeschwindigkeit $\omega_i(u)$ des Trägers gesucht.²⁾

hältnis steigend zu erwarten; denn der Nenner nimmt ab, während Abnahme der freien Weglänge durchaus nicht anzunehmen ist. Im Gegenteil, diese freien Weglängen scheinen in tiefsten Temperaturen enorm groß zu sein (vgl. H. Kamerlingh-Onnes, Leiden Comm. Nr. 119 B. 1911 und Teil III des Vorliegenden), und hiernach wäre die Gültigkeitsgrenze des Ohmschen Gesetzes in festen Metallen bei tiefen Temperaturen als sehr eng zu erwarten.

1) Vgl. P. Lenard, Ann. d. Phys. 8. p. 192 ff. 1902.

2) Das Besondere des Problems ist: 1. daß der betrachtete Träger seine Wanderung bereits mit einer (vorgegebenen) Geschwindigkeit in Feldrichtung beginnt (welche im gegebenen Falle von der Feldgeschwindigkeit u des Elektrons stammt) und 2. daß wir die mittlere Wanderungsgeschwindigkeit während einer endlichen Zahl ξ von freien Weglängen suchen. Diese Bedingungen sind der Verwendung im weiter folgenden (B, c) angepaßt. Die Resultate des vorliegenden Falles B, b wären natürlich auch für die Wanderung positiver Träger benutzbar.

Die Absorption des ursprünglich freien Elektrons durch ein Molekül betreffend, ist zu bemerken, daß jede Zeit längs der freien Weglänge eines Moleküls gleich wahrscheinlich ist für das Stattfinden solcher Absorption, daß also die mittlere Zeit für den Beginn des absorbierten Zustandes auf die Mitte der freien Weglänge L_i zu setzen ist. (Hierdurch erscheint der Faktor $\frac{1}{2}$ in den ersten Zeilen der Zusammenstellung auf folgender Seite).

Der durch die Absorption gebildete Träger nimmt dann zu den verschiedenen Zeiten seiner Wanderung folgende Feldgeschwindigkeiten an, indem sich seine geordnete (Feld-) Bewegung ergibt: 1. aus dem anfänglichen Stoße in Feldrichtung, welchen er bei seiner Bildung erhielt, 2. aus den gleichförmigen Feldbeschleunigungen während der freien Weglängen und 3. aus den augenblicklichen Änderungen seiner Feldgeschwindigkeiten bei den Zusammenstößen, wofür die Massenverhältnisse maßgebend sind (vgl. l. c. 1900 p. 312).

(Vgl. hier die Zusammenstellung auf folgender Seite.)

Hieraus ergibt sich durch einfache Reihensummierung zunächst leicht die augenblickliche Feldgeschwindigkeit kurz nach dem ξ^{ten} Zusammenstoß ($\xi > 0$):

$$(17) \quad c_z(u) = \mu^\xi u \frac{m}{M_i} + \frac{\mu(2 - \mu^{\xi-1} - \mu^\xi)}{2(1 - \mu)} \frac{e F L_i}{M_i W_i},$$

ferner ergibt sich die gesuchte, über die Gesamtzeit genommene mittlere Wanderungsgeschwindigkeit $\omega_z(u)$ als Quotient aus Gesamtweg und Gesamtzeit, wobei ersterer die Summe aller Produkte aus den auf f. S. verzeichneten mittleren Feldgeschwindigkeiten und deren Dauern, letztere die Summe aller Dauern ist,

$$\omega_z(u) = \frac{\frac{1}{2} \left(c_0(u) + \frac{e F L_i}{M_i W_i} \right) + \sum_2^{\xi} v_z}{\frac{1}{2} + \xi - 1},$$

was mit Benutzung von Gleichung (3) wird ($\xi > 0$):

$$(17a) \quad \left\{ \begin{aligned} \omega_z(u) &= \frac{u}{\xi - \frac{1}{2}} \frac{m}{M_i} \left(\mu \frac{1 - \mu^{\xi-1}}{1 - \mu} + \frac{1}{2} \right) \\ &+ \frac{\omega_{\text{abs.}}}{\xi - \frac{1}{2}} \left[\xi - 1 + \frac{1}{2} \frac{1 - \mu}{1 + \mu} - 2 \mu^2 \frac{1 - \mu^{\xi-1}}{1 - \mu^2} \right]. \end{aligned} \right.$$

Zeitmoment	Feldgeschwindigkeiten des Trägers zu den verschiedenen Zeiten		Dauern dieser mittleren Geschwindigkeiten
	Augenblickliche Geschwindigkeit	Mittlere Geschwindigkeiten	
Bildung des Trägers (Mitte seiner ersten freien Weglänge)	$u \cdot \frac{m}{M_1}$	während der ersten (halben) freien Weglänge $u \cdot \frac{m}{M_1} + \frac{1}{4} \frac{eF L_1}{M_1 W_1} = v_1$	$\frac{1}{2} \frac{L_1}{W_1}$
Kurz vor dem ersten Zusammenstoß (am Ende der ersten freien Weglänge)	$u \cdot \frac{m}{M_1} + \frac{eF}{M_1} \cdot \frac{1}{2} \frac{L_1}{W_1}$		
Kurz nach dem ersten Zusammenstoß (am Anfang der zweiten freien Weglänge)	$\left[u \cdot \frac{m}{M_1} + \frac{eF}{M_1} \cdot \frac{1}{2} \frac{L_1}{W_1} \right] \mu = c_1(u)$	während der zweiten freien Weglänge $c_1(u) + \frac{1}{2} \frac{eF L_1}{M_1 W_1} = v_2$	$\frac{L_1}{W_1}$
Kurz vor dem zweiten Zusammenstoß (Ende der zweiten freien Weglänge)	$c_1(u) + \frac{eF}{M_1} \cdot \frac{L_1}{W_1}$		
Kurz nach dem zweiten Zusammenstoß (Anfang der dritten freien Weglänge)	$\left[c_1(u) + \frac{eF}{M_1} \cdot \frac{L_1}{W_1} \right] \mu = c_2(u)$	während der dritten freien Weglänge $c_2(u) + \frac{1}{2} \frac{eF L_1}{M_1 W_1} = v_3$	$\frac{L_1}{W_1}$
Kurz vor dem dritten Zusammenstoß (Ende der dritten freien Weglänge)	$c_2(u) + \frac{eF}{M_1} \cdot \frac{L_1}{W_1}$		

18. Das erste Glied in $\omega_{\xi}(u)$ (Gleichung (17a)), welches den Anteil der vom Elektron aus dem freien Zustande mitgebrachten Feldgeschwindigkeit u an der Wanderungsgeschwindigkeit darstellt, ist stets kleiner als das zweite, das vom absorbierten Zustand kommt.¹⁾ Selbst im ungünstigsten Fall, $\xi = 1$, ist in gewöhnlichen Gasen das Größenverhältnis der beiden Glieder 1:10, falls u bei gastheoretischer Geschwindigkeit des Elektrons innerhalb einer freien Weglänge im Felde erworben war. Ist ξ einigermaßen groß, so ist das erste Glied ganz zu vernachlässigen; $\omega_{\xi}(u)$ wird dann unabhängig von u . Bei $\xi = \infty$ wird $\omega_{\xi}(u) = \omega_{\text{abs.}}$, wie es sein muß. Für $\xi = 0$ (Fall, der nichts Neues bedeutet) sind die Gleichungen (17), (17a) nicht eingerichtet.

19. Man bemerkt auch (vgl. das negative Vorzeichen des letzten Gliedes in der eckigen Klammer der Gleichung (17a)), daß die Wanderungsgeschwindigkeit $\omega_{\xi}(u)$ bei beschränkter Zahl ξ von freien Weglängen des Trägers stets kleiner ist als die Wanderungsgeschwindigkeit $\omega_{\text{abs.}}$ im stationären Zustand ($\xi = \infty$). Es hat dies seinen Grund in der mit ξ asymptotisch wachsenden Aufhäufung von Feldgeschwindigkeit des Trägers.

B. c. Abwechselnd freies und absorbiertes Elektron, jedoch mit Ausschuß von Reflexionen im freien Zustande.

20. Wir betrachten ein freies Elektron, das (da es nicht reflektiert werden soll) schon beim ersten Zusammentreffen mit einem Molekül absorbiert wird, und also in einen negativen Träger übergeht; derselbe wandere als solcher ξ freie Weglängen lang, worauf er (bei seinem ξ^{ten} Zusammenstoß mit anderen Molekülen) das Elektron wieder frei lasse, womit der Zyklus von neuem beginnt. Dieser Zyklus wiederhole sich η mal. Nach seinem η^{ten} Wiederfreiwerden treffe das Elektron auf einen positiven Träger, von welchem es absorbiert werde und wodurch sein wanderungsfähiger Zustand aufhöre. Es

1) Daß überhaupt ein Rest von der ursprünglichen Feldgeschwindigkeit des Elektrons nach der Absorption noch merklich bleibt, kommt von der relativen Kleinheit der Feldgeschwindigkeiten des absorbierten Zustandes.

werde die mittlere Wanderungsgeschwindigkeit während des ganzen wanderungsfähigen Zustandes berechnet.

Dieser ziemlich allgemeine Fall würde der allgemeinste mögliche Fall dann sein, wenn Reflexion der Elektronen an Molekülen (Atomen) überhaupt niemals vorkäme. Es ist dies gewissermaßen das Gegenstück zu den oben betrachteten Fällen (A, b und A, c) ausschließlich und dauernd stattfindender Reflexionen; doch berührt sich der gegenwärtige Fall auch mit diesen Gegenfällen insofern, als $\xi = 0$ (mit $\eta = \infty$), stets sofortiges Wiederfreiwerden des Elektrons (ohne jedes Zusammenreffen des negativen Trägers mit anderen Molekülen) also im Effekt dasselbe wie dauernde Reflexion bedeutet (vgl. 10). Auch der Fall dauernd absorbierter Elektronen (gewöhnlicher Träger, A, a) ist mit umfaßt; er tritt ein, wenn $\xi = \infty$ (und $\eta = \infty$) wird.

21. Wir nennen die (ungeordnete) Anfangsgeschwindigkeit, welche das Elektron am Anfange der zu betrachtenden Zeit hat, v_1' (es kann dies die Anfangsgeschwindigkeit bei seiner Abtrennung von einem neutralen Atom sein, oder aber auch die Geschwindigkeit, welche es anderweitig, z. B. als ursprünglicher Kathodenstrahl, β -Strahl, δ -Strahl und dgl. hat, die jedoch stets unter 11 Volt gedacht sei); die Anfangsgeschwindigkeit bei seinen Abtrennungen vom absorbierten Zustand (von den Atomen, die es zu negativen Trägern gemacht hat) sei v_1 .

Es kommen dann während des Ablaufs der η Perioden die auf der folgenden Seite verzeichneten Reihen von Feldgeschwindigkeiten vor (vgl. 17).

22. Die gesuchte, über die Gesamtzeit genommene mittlere Wanderungsgeschwindigkeit $\omega_{1\xi\eta}$ ergibt sich als Quotient aus Gesamtweg und Gesamtzeit, wie in 17. Es ist also, bei Einsetzung von $L_q = 4\sqrt{2}L$ ($\xi > 0$):

$$(22) \omega_{1\xi\eta} = \frac{\frac{16}{m} e F L \left(\frac{1}{v_1'^2} + \frac{\eta}{v_1^2} \right) + \frac{\xi - \frac{1}{2}}{W} \sum_1^{\eta} \omega_z(u_{\eta}) + \frac{4\sqrt{2}}{v_1} \sum_1^{\eta} c_z(u_{\eta})}{\frac{4\sqrt{2}}{v_1'} + \eta \left(\frac{4\sqrt{2}}{v_1} + \frac{\xi - \frac{1}{2}}{W} \right)}.$$

Die beiden hierin vorkommenden Summen, deren Glieder $\omega_z(u_{\eta})$ und $c_z(u_{\eta})$ in Gleichung (17a) bzw. (17) sich finden —

Zeitmoment	Augenblickliche Feldgeschwindigkeit	Mittlere Feldgeschwindigkeit zwischen je zweien der betrachteten Zeitmomenten	Zeildauern, auf welche sich diese mittleren Feldgeschwindigkeiten beziehen
Beim ersten Freiwerden des Elektrons	0		$\frac{L_q}{v_1}$
Kurz vor seiner 1. Absorption (am Ende seiner 1. freien Weglänge L_q)	$\frac{eF}{m} \frac{L_q}{v_1} = u_1$	während der 1. fr. Wegl. L_q $\frac{1}{2} \frac{eF}{m} \frac{L_q}{v_1}$	$\left(\xi - \frac{1}{2} \right) \frac{L}{W}$
Beim 1. Wiederfreiwerden (am Ende der 1. absorbierten Periode)	$c_z(u_1)$	während der 2. abs. Periode $\omega_z(u_1)$	$\frac{L_q}{v_1}$
Kurz vor der 2. Absorption (eine freie Weglänge L_q später als voriges)	$c_z(u_1) + \frac{eF}{m} \frac{L_q}{v_1} = u_2$	während der 2. fr. Wegl. L_q $c_z(u_1) + \frac{1}{2} \frac{eF}{m} \frac{L_q}{v_1}$	$\left(\xi - \frac{1}{2} \right) \frac{L}{W}$
Beim 2. Wiederfreiwerden (am Ende der 2. absorbierten Periode)	$c_z(u_2)$	während der 2. abs. Periode $\omega_z(u_2)$	$\frac{L_q}{v_1}$
Kurz vor der 3. Absorption	$c_z(u_2) + \frac{eF}{m} \frac{L_q}{v_1} = u_3$	während der 3. fr. Wegl. L_q $c_z(u_2) + \frac{1}{2} \frac{eF}{m} \frac{L_q}{v_1}$	$\left(\xi - \frac{1}{2} \right) \frac{L}{W}$
Kurz vor der η^{ten} Absorption	$c_z(u_{\eta-1}) + \frac{eF}{m} \frac{L_q}{v_1} = u_\eta$	während der η^{ten} abs. Periode $\omega_z(u_\eta)$	$\frac{L_q}{v_1}$
Beim η^{ten} Wiederfreiwerden (am Ende der η^{ten} absorbierten Periode)	$c_z(u_\eta)$	während d. $(\eta + 1)^{\text{ten}}$ fr. Wegl. $c_z(u_\eta) + \frac{1}{2} \frac{eF}{m} \frac{L_q}{v_1}$	$\left(\xi - \frac{1}{2} \right) \frac{L}{W}$
Bei der schließlichen Neutralisation (eine freie Weglänge L_q später als voriges)	$c_z(u_\eta) + \frac{eF}{m} \frac{L_q}{v_1} = u_{\eta+1}$		

worin hier $M_i = M$ und also $\mu = \frac{1}{2}$ zu setzen ist —, sind nach den in der obigen Zusammenstellung enthaltenen Gleichungen für die u_η berechenbar; es ergibt sich, wie stets unter der völlig unbedeutenden Vernachlässigung von m neben M :

$$\begin{aligned} \frac{M(\xi - \frac{1}{2})}{eFL} \sum_1^\eta \omega_\xi(u_\eta) &= 4\sqrt{2} \left(\frac{1}{v_1'} - \frac{1}{v_1} \right) \left(\frac{3}{2} - \left(\frac{1}{2} \right)^{\xi-1} \right) \\ &\quad - \frac{m}{MW} \left(1 - \frac{3}{4} \left(\frac{1}{2} \right)^{\xi-1} \right) \\ &\quad + \eta \left[\frac{4\sqrt{2}}{v_1} \left(\frac{3}{2} - \left(\frac{1}{2} \right)^{\xi-1} \right) + \frac{1}{W} \left(\frac{3}{2} \xi - \frac{19}{8} + \left(\frac{1}{2} \right)^{\xi-1} \right) \right] \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} \frac{M}{eFL} \sum_1^\eta c_\xi(u_\eta) &= 4\sqrt{2} \left(\frac{1}{2} \right)^\xi \left(\frac{1}{v_1'} - \frac{1}{v_1} \right) \\ &\quad - \frac{m}{MW} \left(\frac{1}{2} \right)^\xi \left(1 - \frac{3}{4} \left(\frac{1}{2} \right)^{\xi-1} \right) \\ &\quad + \eta \left[\frac{4\sqrt{2}}{v_1} \left(\frac{1}{2} \right)^\xi + \frac{1}{W} \left(1 - \frac{3}{4} \left(\frac{1}{2} \right)^{\xi-1} \right) \right]. \end{aligned}$$

23. Setzt man $\eta = \infty$, so erhält man die *stationäre, gewöhnlich beobachtete Wanderungsgeschwindigkeit*, und diese wird in Wirklichkeit auch schon bei sehr kurzen Wanderungsbahnen eintreten, denn in dem Ausdruck von $\omega_{1\xi\eta}$, welcher aus Gleichung (22) nach Einsetzung der beiden Summen resultiert, sind die von η freien Glieder von keiner höheren Größenordnung als die mit η behafteten Glieder, ausgenommen, wenn v_1' verschwindend klein wäre gegen v_1 , welchen Fall wir aber hier nicht weiter verfolgen. Diese stationäre Wanderungsgeschwindigkeit ist, wieder mit der unbedeutenden Vernachlässigung von m gegen M und mit Benutzung von Gleichung (4), sowie nach Einführung des gastheoretischen Maßes a_1 für die Anfangsgeschwindigkeit v_1 (vgl. 1) ($\xi > 0$):

(23)

$$\begin{aligned} \omega_{1\xi} = \\ \omega_{\text{abs.}} \cdot \frac{\xi - \frac{1}{3} \left(\frac{19}{4} - 2 \left(\frac{1}{2} \right)^{\xi-1} \right) + \frac{4\sqrt{2}}{3a_1} \sqrt{\frac{m}{M}} \left(5 - \frac{7}{2} \left(\frac{1}{2} \right)^{\xi-1} \right) + \frac{32}{3a_1^2}}{\xi - \frac{1}{2} + \frac{4\sqrt{2}}{a_1} \sqrt{\frac{m}{M}}} \end{aligned}$$

24. Eine angenäherte Vereinfachung ergibt sich für den Fall, daß die Anfangsgeschwindigkeit v_1 der Elektronen nicht klein ist; $a_1 \geq 1$ (innerhalb der in 16. gegebenen oberen Grenze). Man hat dann

$$(24) \quad \omega_{1\xi} = \omega_{\text{abs.}} \left[1 + \frac{\frac{64}{a_1^2} + 4 \left(\frac{1}{2} \right)^{\xi-1} - \frac{13}{2}}{3(2\xi - 1)} \right],$$

mit um so weniger Verlust an Genauigkeit, je größer ξ und M sind. Bei $\xi = 1$, Stickstoff und $a_1 = 1$ gibt die Gleichung noch um ca. 6 Proz. zu große $\omega_{1\xi}$ (gegenüber Gleichung (23)); bei wesentlich schwereren Gasen, sowie bei allen Gasen überhaupt, wenn $\xi > 4$, ist die Abweichung viel kleiner:

Spezialfälle:

25. Für den Fall $\xi = 0$ (dauernd freie Elektronen) sind die Gleichungen (23), (24) nicht eingerichtet; der Fall ist bereits in A, c erledigt.

Für den Fall $\xi = \infty$ (dauernd absorbierte Elektronen) wird nach Gleichung (23) oder (24) $\omega_{1\infty} = \omega_{\text{abs.}}$, wie es sein muß.

26. Besonders hervorgehoben sei der Fall, daß das absorbierte Elektron jedesmal bereits beim ersten Zusammenstoß des Trägers mit einem Molekül frei wird, so daß das Elektron abwechselnd je eine freie Weglänge im freien Zustande und je eine (halbe, vgl. 17) im absorbierten Zustande zurücklegt. Es ist dann in der Gleichung (23) $\xi = 1$ zu setzen, und es wird

$$(26) \quad \omega_{11} = \omega_{\text{abs.}} \cdot \frac{\frac{32}{3a_1^2} + \frac{2\sqrt{2}}{a_1} \sqrt{\frac{m}{M}} + \frac{1}{12}}{\frac{1}{2} + \frac{4\sqrt{2}}{a_1} \sqrt{\frac{m}{M}}},$$

oder angenähert, wie oben unter 24.,

$$(26a) \quad \omega_{11} = \omega_{\text{abs.}} \cdot \left[\frac{1}{6} + \frac{64}{3a_1^2} \right].$$

Die Wanderungsgeschwindigkeit muß also durch alternierendes Freiwerden des Elektrons durchaus nicht stets vergrößert werden, sondern es tritt dies nur dann ein, wenn $a_1 < 5,1$ ist; ist $a_1 > 5,1$, d. i. die Anfangsgeschwindigkeit des Freiwerdens, größer als 5,1-fach gastheoretisch, so wird die Wanderungsgeschwindigkeit durch Freiwerden verkleinert; bei sehr großem a_1 könnte sie bis auf $1/6$ zurückgehen. Es wird

in diesen Fällen der Gewinn an Wanderungsgeschwindigkeit, welcher durch das Freiwerden eintritt, überkompensiert durch den damit verbundenen Verlust von Aufhäufung der Feldgeschwindigkeit.

27. Ebenso ist angenähert

$$\omega_{12} = \omega_{\text{abs.}} \left[\frac{1}{2} + \frac{64}{9a_1^2} \right], \quad \omega_{13} = \omega_{\text{abs.}} \left[\frac{19}{30} + \frac{64}{15a_1^2} \right].$$

Beispiel: Bunsenflamme. — 28. Die folgende Zusammenstellung (Tab. II) enthält die nach Gleichung (23) berechneten Werte der Wanderungsgeschwindigkeiten, in $\frac{\text{cm}}{\text{sec}} / \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$, von zeitweilig freien, aber stets sofort (ohne jede vorherige Reflexion) wieder absorbierte Elektronen in der Bunsenflamme.¹⁾ Das Wiederfreiwerden aus dem absorbierten Zustande erfolgt nach ξ freien Weglängen des Trägers; die Anfangsgeschwindigkeit des Elektrons ist dabei a_1 -fach gastheoretisch.²⁾

Tabelle II.

$\omega_{1\xi}$; Fall B, c (und A, e) für die Bunsenflamme.

$a_1 =$	0,5	1	2	10	20
$\xi = 0$	38000	19000	9400	1900	940
1	4200	1100	300	21	12
2	1500	410	125	32	29
3	960	270	94	37	35
10	—	110	—	—	—
100	—	60	—	—	—
∞	55	55	55	55	55

29. Man übersieht aus diesem Beispiele den Hauptcharakter der Erscheinungen, welche unsere bisherigen Formeln voraussagen: Große Wanderungsgeschwindigkeiten kommen in erster Linie bei Reflexionen bzw. bei stets sofortigem (spon-

1) Die erste Zeile ($\xi = 0$) war nach Gleichung (9) zu berechnen. Die benutzten numerischen Daten für die Bunsenflamme vgl. in Teil II, wo dieser Fall von noch allgemeinerem Gesichtspunkte aus betrachtet wird.

2) Die in der Tabelle angenommenen Werte von a_1 halten sich ungefähr innerhalb der nach 15. und 16. möglichen Grenzen.

tanen) Wiederfreiwerden der absorbierten Elektronen zustande ($\xi = 0$), und zwar besonders dann, wenn die Elektronengeschwindigkeit (a_1) klein ist. Sobald Absorption von endlicher Dauer eintritt ($\xi > 0$), sinkt die Wanderungsgeschwindigkeit bedeutend herab, auf $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{100}$, selbst wenn der absorbierte (Träger-)Zustand nur eine (halbe) freie Weglänge lang dauert ($\xi = 1$). Mit wachsender Dauer (ξ) des absorbierten Zustandes nähert sich in jedem Falle die Wanderungsgeschwindigkeit demjenigen Grenzwert; welcher dauerndem Trägerzustand entspricht ($\xi = \infty$; letzte Zeile der Tabelle). Man bemerkt auch, daß die Wanderungsgeschwindigkeit bei intermittierender Absorption sowohl größer als auch kleiner sein kann, als im dauernd absorbierten Zustande des Elektrons, je nach dem Werte von a_1 (vgl. 26.).

30. Speziell die *Bunsenflamme betreffend* zeigt die Tabelle, daß $\omega_{1\xi}$ in zweierlei Weise denjenigen Wert (ca. 1600) annehmen kann, welcher nach den Messungen von Hrn. Moreau der Wirklichkeit entspricht. Der eine Fall ($a_1 = 12$, $\xi = 0$; dauernd freie Elektronen von ca. 12 fach gastheoretischer Geschwindigkeit) wurde bereits oben betrachtet (12.) und nach gegenwärtiger Kenntnis für unwahrscheinlich gefunden. Der zweite Fall (bei $a_1 < 1$, $\xi = 1$ bis 2) bedeutet Freiwerden des Elektrons beim ersten bis zweiten Zusammenstoß des Trägers, mit einer Geschwindigkeit, die etwas unterhalb der gastheoretischen liegt (letztere = 0,267 Volt nach Tab. I). Dies widerspricht keiner Erfahrung. *Es ist also eine mögliche Erklärung der beobachteten großen Wanderungsgeschwindigkeit der negativen Träger in Flammen gefunden, und zwar unter der Annahme sofortiger Absorption jedes freien Elektrons in der Flamme, das auf ein Gasmolekül trifft, also ohne alle Reflexionen.* Ob die hierbei über a_1 gemachte Annahme der Wirklichkeit entspricht, könnte durch Untersuchung der Gültigkeitsgrenze des Ohmschen Gesetzes ermittelt werden (vgl. Teil II). Zeigte sich z. B. in dieser Weise, daß $a_1 > 1$, so wäre das Statthaben des eben betrachteten Falles ausgeschlossen; es wäre dann gezeigt, daß die beobachtete große Wanderungsgeschwindigkeit in Flammen nur durch Reflexionen oder ähnliche, zu sehr schneller Wiederbefreiung der Elektronen führende Vorgänge (vgl. 10., 13.) zustande kommen könne.

C. Reflektierte Elektronen.

Für jeden Fall betrachten wir im nun folgenden das Statt-haben von Reflexion eines im elektrischen Felde wandernden Elektrons, und zunächst (C, a) den Vorgang der Elektronen-reflexion überhaupt.

C, a. Über Reflexion von Kathodenstrahlen.

31. Die Annahme, welche wir durchführen wollen, daß ein Elektron beim Auftreffen auf ein Molekül (Atom) von dem-selben reflektiert werden könne, müßte sich durch Beobach-tungen an Kathodenstrahlen rechtfertigen lassen.

In der Tat ist „Reflexion“ von Kathodenstrahlen eine viel beobachtete Erscheinung; dennoch aber ist sie bisher wenig aufgeklärt worden. Alle Untersuchungen hierüber bis 1904, und auch mehrere spätere, leiden an der Verwechslung und Vermischung von Reflexion mit sekundärer Kathodenstrahlung des Reflektors (worauf ich bereits Ann. d. Phys. 15. p. 508. 1904 aufmerksam gemacht habe). Diese sekundäre Strahlung kommt zur auftreffenden primären neu hinzu, und sie ist (wie l. c. ge-zeigt) stets viel langsamer als die primäre. Letzterer Umstand macht es möglich, die beiden Strahlungen — reflektierte pri-märe und sekundäre — in reinen Versuchen voneinander zu trennen. Die meisten Beobachtungen über Reflexion von Kathodenstrahlen sind aber im gewöhnlichen Entladungsrohr ausgeführt, wo stets ungewollte elektrische Kräfte mitwirken. Wie leicht unter diesen Umständen die langsame Sekundär-strahlung in unvermuteter Weise so beschleunigt wird, daß sie reflektierte Strahlung vortäuschen kann, zeigten bereits die Versuche der Herren Austin und Starke¹⁾, in welchen sekun-däre Kathodenstrahlung zwar zuerst (als von reflektierter Strahlung verschieden) erkannt, aber für sehr schnell (und vom primären Einfallswinkel in ihrer Menge stark abhängig) ge-halten worden war, was beides nicht zutrifft, wie ich (l. c.) ge-zeigt habe. Ich glaube daher, daß man, um zu Klarheit in der Frage der Reflexion von Kathodenstrahlen zu kommen, alle ohne Ausschluß fremder Kräfte angestellten Versuche

1) L. Austin u. H. Starke, Ann. d. Phys. 9. p. 271. 1902:

(also fast alle darüber veröffentlichten Versuche überhaupt) als unrein verwerfen muß.¹⁾

1) Auch neuere Untersuchungen über lichtelektrische Kathodenstrahlen scheinen noch unter diesem Mangel des Mitwirkens ungewollter Kräfte zu leiden. Meist rühren diese Kräfte von elektrischen Wellen der Induktorentladungen (zur Erzeugung des ultravioletten Lichtes) her, die sehr schwer abzuschirmen sind. Ich habe mich davon bei Gelegenheit der ersten ausführlichen Untersuchungen über die lichtelektrische Wirkung überzeugt (Wiener Ber. 1899; Ann. d. Phys. 8. p. 149. 1902). Wo dort Funken als Quelle des ultravioletten Lichtes benutzt wurden, erhielt ich durchaus nicht ohne weiteres die (l. c. 1902, p. 167 ff.) angegebene, geringe und konstante Anfangsgeschwindigkeit der lichtelektrischen Kathodenstrahlen, sondern meist große und sehr variable Geschwindigkeiten (ganz wie dies neuerdings von Hrn. Millikan beschrieben wurde, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 14. p. 712. 1912); erst bei völligem Metalleinschluß des ganzen Meßsystems (inkl. Elektrometer, Hilfsbatterien usw.) erfolgten die konstanten Resultate (was besonders anzugeben mir damals überflüssig erschien, da ich glaubte, daß jedem Physiker das Verhalten von elektrischen Wellen gegenwärtig sei). Ich stimme daher Hrn. Millikan vollkommen zu, wenn er die Frage offen läßt, ob nicht auch die von ihm beobachteten abnormen Geschwindigkeitswerte störenden Wellenkräften zuschreiben seien.

Erwähnt sei hier auch, daß fast alle bisherigen neueren Untersuchungen über die Anfangsgeschwindigkeiten lichtelektrisch ausgelöster Quanten die Kräfte der Kontaktpotentiale im Meßsystem vernachlässigt haben; solche Kräfte sind aber meist, auch bei Benutzung scheinbar einheitlichen Wandmaterials vorhanden — vgl. Ann. d. Phys. 8. p. 178. 1902 — und es können dazu auch noch Kräfte von polarisierenden Doppelschichten kommen. Es scheinen mir danach die meisten neueren Messungen über die lichtelektrischen Anfangsgeschwindigkeiten einen teilweisen Rückschritt zu bedeuten gegenüber meinen ersten Messungen (l. c. 1902), bei welchen die fremden Kräfte vermitteltst Aufsuchung des Knickpunktes der Mengenspannungskurve eliminiert waren. Einen deutlichen Fortschritt kann ich auch dort nicht sehen, wo Fehlerquellen zwar berücksichtigt, die Resultate aber nicht neu sind; z. B. Compton, Phil. Mag. Apr. 1912. Dessen Hauptresultat 1, p. 593, vgl. l. c. 1902; Hauptresultat 2 vgl. bei A. Klages, Ann. d. Phys. 31. p. 343. 1910.) Man hat, statt den Knickpunkt weiter bei verfeinerten Messungen zu benutzen, versucht, ihn störenden Reflexionen zuzuschreiben, was aber nicht zutrifft. Ruß, welcher in meinen Versuchen stets die Gegenplatte bildete, reflektiert nach den Resultaten von Hrn. Gehrtz kaum. Eingehende Versuche, welche Hr. C. Ramsauer im hiesigen Radiologischen Institut durchgeführt hat, um die wichtige Frage nach den lichtelektrischen Anfangsgeschwindigkeiten aus der Verwirrung zu befreien, in welche sie durch allzu viele Publikationen unvollkommen durchgeführter Versuche geraten ist, werden hierüber in demnächst erfolgender ausführlicher Veröffentlichung weitere Auskunft geben.

Hält man sich danach nur an reine Versuche (deren Möglichkeit schon seit Einführung metallischer, für Strahlen durchlässiger Wände vorliegt, 1894), so findet man, daß Erscheinungen, welche als Reflexion von Kathodenstrahlen gedeutet werden könnten, nur selten zur Beobachtung kamen. Ich habe bereits früher hervorgehoben¹⁾, daß mir bei Versuchen sowohl an schnellen wie an mittelschnellen Kathodenstrahlen ($\frac{1}{3}$ Lichtgeschwindigkeit bzw. 1000—4000 Volt) niemals Reflexion von solcher Stärke aufgefallen ist, wie sie gewöhnlich angegeben wird, und daß ich nach der ebenfalls häufig beschriebenen regelmäßigen Reflexion im zusammenbleibenden Strahlenbündel (bei mittelschnellen Strahlen) vergeblich gesucht habe. Läßt man danach die gewöhnliche Annahme des Statthabens starker Reflexion bei den mittelschnellen Kathodenstrahlen fallen, so wird die Berechtigung der Annahme von Reflexion der Kathodenstrahlen überhaupt zweifelhaft. Nur zwei Versuchsgruppen sind mir bekannt, in welchen diese Annahme eine Stütze findet, nämlich an sehr schnellen Strahlen (ca. $\frac{1}{3}$ Lichtgeschwindigkeit) die Versuche von Hrn. A. Becker²⁾, und an ganz langsamen Strahlen (wenige Volt) die Versuche der Herren O. v. Baeyer und A. Gehrts.³⁾

32. Wir führen zur Diskussion dieser Versuche die Unterscheidung ein zwischen „echter“ und „unechter Reflexion“. Echte Reflexion liege vor, wenn das Elektron an der Oberfläche eines Atoms Richtungsänderungen seiner Bahn von solcher Art erleidet, wie sie beim Stoße elastischer Kugeln vorkommen; unechte Reflexion bedeute eine Zurückwerfung von Elektronen auf anderen Wegen, z. B. infolge von Absorption und nachheriger Wiederausstrahlung (vermittelt Einwirkung von Nachbaratomen), oder infolge von Diffusion (starke Bahnkrümmung bei Durchquerung einer ganzen Reihe von Atomen). Wesentlich ist, daß echte Reflexion durch ein einzelnes Atom bewirkt werden kann, daß sie also eine vom Aggregatzustande unabhängige Erscheinung wäre, wie es z. B. die Ab-

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 15. p. 496 u. 504. 1904. Vgl. auch den für den unbefangenen Beobachter wohl unmittelbar Ausschlag gebenden Versuch Wied. Ann. 51. p. 232 (oben). 1894.

2) A. Becker, Ann. d. Phys. 17. p. 431, 447 u. 448. 1905.

3) A. Gehrts, Ann. d. Phys. 36. p. 995. 1911.

sorption, die Diffusion der Kathodenstrahlen und die sekundäre Kathodenstrahlung ist. Unechte Reflexion beruht dagegen auf dem Zusammenwirken mehrerer Atome.

33. In den Versuchen von Hrn. A. Becker wurden reflektierte und sekundäre Strahlung getrennt unter metallischem Schutz gemessen. Diese Versuche zeigen, daß die reflektierte Strahlung mindestens zum großen Teil nicht von der Oberfläche des Reflektors, sondern aus seinen tieferen Schichten kommt¹⁾, so daß man mit Recht nicht von echt reflektierter, sondern von sehr stark diffus gewordener (bei der Durchquerung einer ganzen Reihe von Atomen schließlich um weit mehr als 90° abgelenkter) Strahlung sprechen kann. Es kann demnach, soweit die bisherige Kenntnis geht, die Reflexion schneller Kathodenstrahlen als unecht aufgefaßt werden; sie wäre besser überhaupt nicht als Reflexion, sondern als Diffusion zu bezeichnen. An einzelnen Atomen fände danach keine Zurückwerfung so schneller Strahlen statt, was damit übereinstimmt, daß dieselben bekanntlich in das Atom eindringen und es durchqueren, wobei die Richtungsänderung der Bahn (Diffusion) so lange nur sehr gering ist, als es sich um die Durchquerung nur weniger Atome handelt.²⁾ Die Diffusion wächst mit der Dichte des Mediums³⁾, und dies entspricht der von Hrn. A. Becker gefundenen stärkeren „Reflexion“ bei dichteren Metallen.

34. Die Versuche von Hrn. A. Gehrts an langsamsten Strahlen trennen ebenfalls in gewissem Bereiche reflektierte und sekundäre Strahlung. Es zeigt sich besonders unter 11 Volt deutliche Reflexion, die bei weiter abnehmender Strahengeschwindigkeit noch stärker wird, soweit dies verfolgbar war. Da die auffallenden Strahlen unter 11 Volt überhaupt nicht

1) Dies zeigte sich bei Gold, das von Hrn. Becker in sehr verschieden dicker Schicht als Reflektor untersucht wurde (März 1905). Weitere Versuche dieser Art von Hrn. S. Williams vgl. Berl. Akad. 27. Apr. 1905.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. p. 475. 1903; auch „Über Kathodenstrahlen“, Leipzig 1906, p. 31.

3) P. Lenard, Wied. Ann. 51. p. 263 ff. 1894; 56. p. 265 f. 1895. Nachdem so die Diffusion der Kathodenstrahlen schon früh untersucht worden war, ist die oben angenommene Erklärung der Reflexion als Diffusion schon verschiedentlich geäußert worden, ohne daß jedoch die Annahme von Reflexion an einzelnen Atomen verschwunden wäre.

durch die Atome dringen, welche sie treffen¹⁾, so könnte es sich bei den Versuchen des Hrn. Gehrts um echte Reflexion handeln, die auch an einzelnen Atomen stattfinden würde, und *diese Versuche scheinen mir in der Tat die einzige Stütze zu sein für die Annahme, daß echte Reflexion überhaupt vorkomme.* Die reflektierten Strahlen zeigten in diesen Versuchen einen bedeutenden Geschwindigkeitsverlust. Dieser müßte, wenn die Reflexion echt sein sollte, durch die Wirkung einzelner Atome den Strahlen beigebracht sein, und dies ist möglich; denn ich habe solche große Geschwindigkeitsverluste beim nahen Vorbeigang sehr langsamer Strahlen an einzelnen Atomen beobachtet.²⁾ Wir gehen auf diese Verluste unter C, c noch besonders ein.

35. Indem wir im folgenden Abschnitt (C, b) die Annahme des Statthabens echter Reflexion durchführen, gewinnen wir jedenfalls die Möglichkeit, sie durch Beobachtungen über Elektrizitätsleitung in Gasen zu prüfen (Teil II)³⁾, wo man es stets

1) Unter 11 Volt ist sehr nahe der volle Atomquerschnitt absorbierender Querschnitt (Ann. d. Phys. 12. p. 714. 1903); über 11 Volt beginnt Sekundärstrahlung (Ann. d. Phys. 8. p. 192 ff. 1902), d. i. Atomdurchquerung (Ann. d. Phys. 12. p. 474 f. 1903; nur bei Metallatomen wurde Sekundärstrahlung auch ohne Durchquerung, nämlich durch bloßes Vorbeigehen schneller Elektronen gefunden, Heidelb. Akad. (A) 5. Abh. p. 37. 1912).

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. p. 727. 1903.

3) Mit den vorhandenen Absorptionsbeobachtungen an Kathodenstrahlen in Gasen stünde die Annahme von echter Reflexion nicht im Widerspruch. Die Absorptionsbeobachtungen zeigten, daß bei geringen Elektronengeschwindigkeiten der ganze Querschnitt des Moleküls absorbierender Querschnitt ist, ohne daß allerdings durch diese Beobachtungen unterschieden wäre, ob die im Gase zurückgehaltenen Elektronen sämtlich an Moleküle festgelegt waren, oder ob sie vielleicht zum Teil, oder gar ausschließlich, nur an den Gasmolekülen reflektiert waren. Beides würde dieselbe Vernichtung der geordneten Bewegung der Elektronen, d. i. die Vernichtung (Absorption) des Strahles im Gase ergeben. Man würde im ersten Falle von echter Absorption, im zweiten von unechter Absorption reden können; doch ist bis zum Nachweis des wirklichen Bestehens echter Reflexion kein Grund vorhanden, diese Unterscheidung einzuführen; im Gegenteil scheint mir nach der Gesamtheit der Beobachtungen an Kathodenstrahlen, sowie besonders auch nach den Endresultaten der gegenwärtigen Untersuchung, die Vorstellung von der Absorption, welche ich gleich anfangs (1895—1903) eingeführt hatte, nur zutreffend (vgl. auch A. Robinson, Ann. d. Phys. 31. p. 805 ff. 1910), und die Annahme der echten Reflexion zeigt sich als unzutreffend.

mit den anderweitig schwer experimentell zu behandelnden, sehr langsam bewegten Elektronen zu tun hat. Es sei hier vorausbemerkt, daß dabei keinerlei Stütze für das Zutreffen dieser Annahme gewonnen wird, sondern daß im Gegenteil die bisherigen Beobachtungen nur anzeigen, daß beim Auftreffen eines langsam bewegten Elektrons auf ein Atom sofortige Absorption eintrete; man wird indessen noch weitere Beobachtungen abwarten dürfen, auf die unsere Formeln anwendbar sind. Für jetzt ist der Anschein vorhanden, daß auch die von Hrn. Gehrts beobachtete Reflexion unecht war; wahrscheinlich handelte es sich um Absorption der Elektronen mit nachfolgender, durch Wirkung der Nachbaratome hervorgebrachter Wiederausstrahlung. Die Geschwindigkeit der wieder ausgestrahlten Elektronen würde nach unseren Endresultaten (Teil II) nahe gastheoretisch zu erwarten sein, d. h. der augenblicklichen Temperatur der äußersten Molekülschicht des Reflektors (nach Tab. I) entsprechend; in dieser Auffassung würde die Rückstrahlung (unecht reflektierte Strahlung) deshalb langsamer sein müssen als die Einstrahlung, weil ein Teil der eingestrahlten Energie ins Innere des Reflektors wandert. Daß Ruß kaum reflektiert, kann sowohl mit seiner lockeren, viel Vertiefungen bietenden Oberflächenbeschaffenheit zusammenhängen, als auch mit dem wohl vielatomigen Bau seiner Moleküle, welche (gleich den mehrmolekularen Trägern) Elektronen viel fester gebunden halten können als kleinere Atomgruppen (vgl. Teil II). Die Abnahme der „Reflexion“, welche Hr. Gehrts bei steigender Strahlgeschwindigkeit fand, würde durch das tiefere Eindringen der schnelleren Strahlen zu erklären sein, wobei die verlangsamte Wiederausstrahlung weniger zur Oberfläche herauszudringen vermag.

C, b. Allgemeinster Fall: Elektron, das abwechselnd im freien reflektierten und im absorbierten Zustande (Trägerzustande) wandert.

36. Die Reflexion finde längs ρ freien Weglängen, also $\rho - 1$ mal statt; alsdann trete Absorption ein und diese bleibe ξ freie Weglängen des Trägers lang bestehen, worauf das Elektron wieder frei werde, so daß der Zyklus mit $\rho - 1$

Reflexionen von neuem beginnt. Es werde die Wanderungsgeschwindigkeit ω_{e_2} gesucht.

Die Annahme, daß das freie Elektron an $\rho - 1$ Gasmolekülen, die es trifft, reflektiert wird, dann aber am ρ^{ten} Gasmolekül Absorption erleidet, setzt voraus, daß die vorhandenen Gasmoleküle nicht alle in gleicher Weise auf das Elektron wirken. Dies kann in Gasgemischen jedenfalls zutreffen. Aber auch bei völlig reinen Gasen erscheint der Fall des Abwechselns von Reflexion und Absorption von vornherein nicht ausgeschlossen; denn es könnte z. B. die Stelle des Moleküls (bzw. Atoms), auf welche das Elektron auftritt, entscheidend dafür sein, ob es reflektiert oder absorbiert wird. Die weiteren Untersuchungen der großen Wanderungsgeschwindigkeiten negativer Träger in reinen Gasen werden auch hierüber mit Hilfe der hier entwickelten Formeln Aufschluß geben können.

Wir bezeichnen im folgenden die Masse der reflektierenden Moleküle mit M , die der absorbierenden mit M_i ; im Spezialfalle reiner Gase wäre $M = M_i$ zu setzen.

37. Was die Größe der ungeordneten Geschwindigkeiten der Elektronen anlangt, so kann man im allgemeinen nicht annehmen, daß sie bei den Reflexionen ungeändert bleibe. Ist also v_1 die ungeordnete Geschwindigkeit, mit welcher das Elektron frei wird, so gilt diese nur für die erste freie Weglänge, für die ρ^{te} freie Weglänge gilt eine andere Geschwindigkeit v_{ρ} . Das Elektron wird also jedenfalls längs der ρ freien Wege im Felde so wandern, als hätte es eine gewisse mittlere ungeordnete Geschwindigkeit konstant beibehalten. Diese letztere bezeichnen wir mit $v_{1\rho} = a_{1\rho}$ -fach gastheoretisch, führen sie in die Rechnung ein und ermitteln sie später gesondert (C, c).

38. Die Wanderungsgeschwindigkeit im betrachteten Falle berechnet sich aus den bereits gefundenen Wanderungsgeschwindigkeiten im freien und im absorbierten Zustande. Für den freien Zustand gilt $\omega_{\text{frei}, v_1}$ nach Gleichung (9)¹⁾;

1) Hierbei ist die vom vorhergehenden absorbierten Zustand stammende Feldgeschwindigkeit vernachlässigt. Sie wäre durch Hinzufügung von $c_2 (2 \omega_{\text{frei}, v_1}) L_1 / v_1$ zum Zähler von 38, oder (im Falle $M = M_i$) durch direkten Ausgang von $\omega_{1\rho}$ zu berücksichtigen; doch unterlassen wir dies, da hierdurch eine nennenswerte und nur kleine Abweichung nur bei $\rho = 1$ entsteht, und da für diesen Fall bereits die ohne diese Vernachlässigung entwickelte Gleichung (23) vorliegt.

dieser Zustand dauert ϱ freie Weglängen L_q lang, also durch die Zeit $\varrho L_q / v_{1e}$. Für den absorbierten Zustand gilt die Wanderungsgeschwindigkeit $\omega_z(u)$, Gleichung (17a), worin u die Feldgeschwindigkeit des Elektrons im Augenblicke vor seiner Absorption, $= 2 \cdot \omega_{\text{frei}}, v_e$ zu setzen ist (vgl. Gleichung (9)); die Dauer dieses Zustandes ist die Dauer von ξ freien Weglängen L_t , von welchen die erste nur halb zu rechnen ist (vgl. 17.), also die Zeit $(\xi - \frac{1}{2}) L_t / W_t$.

Die mittlere Wanderungsgeschwindigkeit während der Gesamtzeit ergibt sich also als

$$(38) \quad \omega_{\varrho\xi} = \frac{\omega_{\text{frei}, v_{1e}} \cdot \varrho \frac{L_q}{v_{1e}} + \omega_z(2 \omega_{\text{frei}}, v_e) \left(\xi - \frac{1}{2} \right) \frac{L_t}{W_t}}{\varrho \frac{L_q}{v_{1e}} + \left(\xi - \frac{1}{2} \right) \frac{L_t}{W_t}},$$

oder nach den Gleichungen für die freien Weglängen und für die ungeordneten Geschwindigkeiten (vgl. 1.), sowie Gleichung (9):

$$(38a) \quad \omega_{\varrho\xi} = \frac{\omega_{\text{frei, gath.}} \cdot \frac{\varrho}{r^2 a_{1e}^2} \sqrt{\frac{m}{M}} + \omega_z \left(\frac{2}{a_e} \omega_{\text{frei, gath.}} \right) \left(\xi - \frac{1}{2} \right) \frac{\sqrt{\mu}}{s^2}}{\frac{\varrho}{r^2 a_{1e}^2} \sqrt{\frac{m}{M}} + \left(\xi - \frac{1}{2} \right) \frac{\sqrt{\mu}}{s^2}},$$

39. Eine sehr brauchbare Annäherung ergibt sich, wenn man in ω_z das erste Glied vernachlässigt (vgl. 18.).¹⁾ Es ist dann, mit einem Fehler, welcher nur in den ungünstigsten Fällen (ϱ und ξ beide nicht größer als 1 und zugleich v_1 nahe seiner oberen Grenze von 11 Volt) ganze Prozente erreicht:

$$(39) \quad \omega_{\varrho\xi} = \frac{\omega_{\text{frei, gath.}} \cdot \frac{\varrho}{r^2 a_{1e}^2} \sqrt{\frac{m}{M}} + \omega_{\text{aba.}} \frac{\sqrt{\mu}}{s^2} \left[\xi - 1 + \frac{1}{4} \frac{1 - \mu}{1 + \mu} - 2\mu^2 \frac{1 - \mu^2 - 1}{1 - \mu^2} \right]}{\frac{\varrho}{r^2 a_{1e}^2} \sqrt{\frac{m}{M}} + \left(\xi - \frac{1}{2} \right) \frac{\sqrt{\mu}}{s^2}}$$

1) Diese Vernachlässigung fällt, gleich der in 33. bereits eingeführten, am meisten ins Gewicht bei $\varrho = 1$; sie beträgt dann das dreifache von jener, ohne doch beim jetzigen Stand der Experimentaluntersuchungen von Belang zu sein. Übrigens liegt für $\varrho = 1$ die ohne Vernachlässigung entwickelte Gleichung (23) vor.

$\omega_{\text{freI, gasth.}}$ bedeutet hierin sinngemäß die Wanderungsgeschwindigkeit freier, gastheoretisch bewegter Elektronen im Gase, wenn alle seine Moleküle reflektierend gedacht sind (nach Gleichung (7)), $\omega_{\text{abs.}}$ die Wanderungsgeschwindigkeit der absorbierenden Moleküle (als Träger) im Gasgemisch, wie es ist (Gleichung (3)).

Spezialfälle:

40. Kann oder soll das Gas als einheitlich behandelt werden, so ist für $M = M_i$ ein mittleres Molekulargewicht einzusetzen, wobei $\mu = \frac{1}{2}$ wird; zugleich wird dann der Radius r der reflektierenden Moleküle gleich dem der absorbierenden Moleküle (Träger), also $s = 2r$.¹⁾ Dies ergibt:

$$(40) \quad \omega_{e\xi} = \frac{\omega_{\text{freI, gasth.}} \frac{\rho}{a_1^2 \rho} \sqrt{\frac{m}{M}} + \omega_{\text{abs.}} \left[\xi + \frac{2}{3} \left(\frac{1}{2} \right)^{\xi-1} - \frac{19}{12} \right] \frac{1}{4\sqrt{2}}}{\frac{\rho}{a_1^2 \rho} \sqrt{\frac{m}{M}} + \left(\xi - \frac{1}{2} \right) \frac{1}{4\sqrt{2}}},$$

oder mit Gleichung (7a):

$$(40a) \quad \omega_{e\xi} = \omega_{\text{abs.}} \cdot \frac{\frac{32}{3} \frac{\rho}{a_1^2 \rho} + \xi + \frac{2}{3} \left(\frac{1}{2} \right)^{\xi-1} - \frac{19}{12}}{\frac{4\sqrt{2}\rho}{a_1^2 \rho} \sqrt{\frac{m}{M}} + \xi - \frac{1}{2}}.$$

Für die Anwendung der Gleichung (40) (Teil II) ist die Bemerkung nützlich, daß die eckige Klammer sich von $\xi - \frac{1}{2}$ durch einen Faktor unterscheidet, welcher für alle Werte von ξ (1 bis ∞) nur von $\frac{1}{6}$ bis 1 sich bewegt, ohne diese Grenzen jemals zu überschreiten.

41. Setzt man $\rho = 1$ bei $M = M_i$ (nur eine freie Weglänge des freien Elektrons, also gar keine Reflexion, in einheitlichem Gas), so geht $\omega_{e\xi}$ der Gleichung (38a) nach Um-

1) Diese Gleichheit der Radien der verschiedenen Moleküle ist für manche Gasgemische (z. B. aus N_2 , O_2 , Ar) sehr nahe vorhanden. Dennoch würden die Gleichungen (40), (40a) für diese Gemische, ja auch für reine Gase unbrauchbar (und durch Gleichung (39) zu ersetzen) sein, falls die absorbierten Elektronen sogleich Molekularkomplexe bildeten. Diese Komplexbildung ist jedoch sehr wahrscheinlich als ausgeschlossen zu betrachten, sobald überhaupt Wiederfreiwerden des Elektrons vorausgesetzt wird; denn solche Komplexe lassen das Elektron, einmal gebildet, nur sehr schwer wieder frei (vgl. Teil II).

formung sehr angenähert in $\omega_{1\xi}$ über (Gleichung (23)). Der Übergang kann nur angenähert sein wegen der in 38. eingeführten Vernachlässigung.

42. Ist $\rho = 0$ (vollständiges Fehlen des freien Zustandes), so wird $\omega_{e\xi} = \omega_{\xi}$ ($= \omega_{\text{abs.}}$, bei $\xi = \infty$), wie es sein muß. Ist $\rho = \infty$ (dauernd freier Zustand), so wird $\omega_{e\xi} = \omega_{\text{frei}, v_e}$ (Gleichung (9)), ebenfalls wie es sein muß.

C, c. Über Geschwindigkeitsänderungen langsam bewegter Elektronen beim Zusammentreffen mit Molekülen (Atomen).

43. Änderung der ungeordneten Geschwindigkeit der freien Elektronen bei Reflexion von Molekülen wäre schon nach der einfachsten, gegenwärtig gewöhnlichen Annahme zu erwarten, daß nämlich bei der Reflexion eine ähnliche Energieumsetzung stattfinde, wie beim vollkommen elastischen Stoß, wonach die Summe der kinetischen Schwerpunktsenergien von Molekül und Elektron bei der Reflexion ungeändert bliebe. Es gelten dann die von Maxwell für die Stöße der Gasmoleküle bereits entwickelten Resultate. Die Geschwindigkeit der Elektronen würde sich bei den stets wiederholten Reflexionen allmählich derjenigen Geschwindigkeit nähern müssen, welche wir von vornherein gas-theoretische Geschwindigkeit nannten (1.), und zwar so, daß, wenn v_1 die ungeordnete Geschwindigkeit der ersten freien Weglänge des Elektrons ist, für die der ρ^{ten} freien Weglänge, v_e (nach $\rho - 1$ Reflexionen), gilt¹⁾:

$$(43) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{so daß} \quad m v_e^2 - M W^2 = C e^{-1} (m v_1^2 - M W^2), \\ v_e^2 = \frac{M}{m} W^2 [1 + C e^{-1} (a_1^2 - 1)] \\ \text{und also} \quad a_e^2 = 1 + C e^{-1} (a_1^2 - 1), \end{array} \right.$$

wobei

$$C = \frac{M^2 + m^2}{(M + m)^2}.$$

Diese Annäherung an die gas-theoretische Geschwindigkeit ist bei der Kleinheit der Elektronenmasse m relativ sehr

1) J. C. Maxwell, Coll. Papers I. p. 383. 1890 (Phil. Mag. Januar und Juli 1860). Vgl. die Gleichung für p' dort.

$\omega_{\text{frei, gasth.}}$ bedeutet hierin sinngemäß die Wanderungsgeschwindigkeit freier, gastheoretisch bewegter Elektronen im Gase, wenn alle seine Moleküle reflektierend gedacht sind (nach Gleichung (7)), $\omega_{\text{abs.}}$ die Wanderungsgeschwindigkeit der absorbierenden Moleküle (als Träger) im Gasgemisch, wie es ist (Gleichung (3)).

Spezialfälle:

40. Kann oder soll das Gas als einheitlich behandelt werden, so ist für $M = M_i$ ein mittleres Molekulargewicht einzusetzen, wobei $\mu = \frac{1}{2}$ wird; zugleich wird dann der Radius r der reflektierenden Moleküle gleich dem der absorbierenden Moleküle (Träger), also $s = 2r$.¹⁾ Dies ergibt:

$$(40) \quad \omega_{e\xi} = \frac{\omega_{\text{frei, gasth.}} \frac{q}{a_{1e}^2} \sqrt{\frac{m}{M}} + \omega_{\text{abs.}} \left[\xi + \frac{2}{3} \left(\frac{1}{2} \right)^{\xi-1} - \frac{19}{12} \right] \frac{1}{4\sqrt{2}}}{\frac{q}{a_{1e}} \sqrt{\frac{m}{M}} + \left(\xi - \frac{1}{2} \right) \frac{1}{4\sqrt{2}}},$$

oder mit Gleichung (7a):

$$(40a) \quad \omega_{e\xi} = \omega_{\text{abs.}} \cdot \frac{\frac{32}{3} \frac{q}{a_{1e}^2} + \xi + \frac{2}{3} \left(\frac{1}{2} \right)^{\xi-1} - \frac{19}{12}}{\frac{4\sqrt{2}q}{a_{1e}} \sqrt{\frac{m}{M}} + \xi - \frac{1}{2}}.$$

Für die Anwendung der Gleichung (40) (Teil II) ist die Bemerkung nützlich, daß die eckige Klammer sich von $\xi - \frac{1}{2}$ durch einen Faktor unterscheidet, welcher für alle Werte von ξ (1 bis ∞) nur von $\frac{1}{6}$ bis 1 sich bewegt, ohne diese Grenzen jemals zu überschreiten.

41. Setzt man $q = 1$ bei $M = M_i$ (nur eine freie Weglänge des freien Elektrons, also gar keine Reflexion, in einheitlichem Gas), so geht $\omega_{e\xi}$ der Gleichung (38a) nach Um-

1) Diese Gleichheit der Radien der verschiedenen Moleküle ist für manche Gasgemische (z. B. aus N_2 , O_2 , Ar) sehr nahe vorhanden. Dennoch würden die Gleichungen (40), (40a) für diese Gemische, ja auch für reine Gase unbrauchbar (und durch Gleichung (39) zu ersetzen) sein, falls die absorbierten Elektronen sogleich Molekularkomplexe bildeten. Diese Komplexbildung ist jedoch sehr wahrscheinlich als ausgeschlossen zu betrachten, sobald überhaupt Wiederfreiwerden des Elektrons vorausgesetzt wird; denn solche Komplexe lassen das Elektron, einmal gebildet, nur sehr schwer wieder frei (vgl. Teil II).

formung sehr angenähert in $\omega_{1\xi}$ über (Gleichung (23)). Der Übergang kann nur angenähert sein wegen der in 38. eingeführten Vernachlässigung.

42. Ist $\rho = 0$ (vollständiges Fehlen des freien Zustandes), so wird $\omega_{e\xi} = \omega_{\xi}$ ($= \omega_{\text{abs.}}$, bei $\xi = \infty$), wie es sein muß. Ist $\rho = \infty$ (dauernd freier Zustand), so wird $\omega_{e\xi} = \omega_{\text{frei}, v_e}$ (Gleichung (9)), ebenfalls wie es sein muß.

C, c. Über Geschwindigkeitsänderungen langsam bewegter Elektronen beim Zusammentreffen mit Molekülen (Atomen).

43. Änderung der ungeordneten Geschwindigkeit der freien Elektronen bei Reflexion von Molekülen wäre schon nach der einfachsten, gegenwärtig gewöhnlichen Annahme zu erwarten, daß nämlich bei der Reflexion eine ähnliche Energieumsetzung stattfinde, wie beim vollkommen elastischen Stoß, wonach die Summe der kinetischen Schwerpunktsenergien von Molekül und Elektron bei der Reflexion ungeändert bliebe. Es gelten dann die von Maxwell für die Stöße der Gas-moleküle bereits entwickelten Resultate. Die Geschwindigkeit der Elektronen würde sich bei den stets wiederholten Reflexionen allmählich derjenigen Geschwindigkeit nähern müssen, welche wir von vornherein gas-theoretische Geschwindigkeit nannten (1.), und zwar so, daß, wenn v_1 die ungeordnete Geschwindigkeit der ersten freien Weglänge des Elektrons ist, für die der ρ^{ten} freien Weglänge, v_e (nach $\rho - 1$ Reflexionen), gilt¹⁾:

$$(43) \quad \begin{cases} \text{so daß} & m v_e^2 - M W^2 = C e^{-1} (m v_1^2 - M W^2), \\ & v_e^2 = \frac{M}{m} W^2 [1 + C e^{-1} (a_1^2 - 1)] \\ \text{und also} & a_e^2 = 1 + C e^{-1} (a_1^2 - 1), \end{cases}$$

wobei

$$C = \frac{M^2 + m^2}{(M + m)^2}.$$

Diese Annäherung an die gas-theoretische Geschwindigkeit ist bei der Kleinheit der Elektronenmasse m relativ sehr

1) J. C. Maxwell, Coll. Papers I. p. 323. 1890 (Phil. Mag. Januar und Juli 1860). Vgl. die Gleichung für p' dort.

langsam. Eine ursprünglich große Geschwindigkeit des Elektrons würde z. B. nach 1000 Reflexionen an Stickstoffmolekülen (bei beliebiger Temperatur) erst um 1,9 Proz. abgenommen haben ($C = 0,9999612$).

44. Viel größere Geschwindigkeitsverluste sind bei den Reflexionsversuchen an langsamen Kathodenstrahlen von Hrn. A. Gehrts beobachtet worden (l. c.). Nimmt man an, daß es sich dabei um echte Reflexion gehandelt habe, d. h. um Reflexion an den einzelnen Molekülen des Spiegels (vgl. 32.), so müßten diese Geschwindigkeitsverluste auch für den Gaszustand gelten. In der Tat habe ich ähnlich große Geschwindigkeitsverluste auch früher an langsamen Kathodenstrahlen in Wasserstoffgas beobachtet.¹⁾ Durchsetzten 8 Volt-Strahlen eine 7,70 cm dicke Schicht Wasserstoffgas von 0,00254 mm Druck, so erlitten sie Geschwindigkeitsverluste, die zwischen 0 und 3 Volt lagen; bei 4 Volt-Strahlen waren die Verluste zwischen 0 und 1,5 Volt. In beiden Fällen waren also (quadratische) Geschwindigkeitsverluste von 0 Proz. bis rund 30 Proz. vorhanden.²⁾ Die mit diesem Verluste durchlaufene Strecke, 7,7 cm, ist nur wenig geringer als die mittlere freie Weglänge eines Elektrons im benutzten Medium, welche 9 cm beträgt; man kann daher annehmen, daß der Verlust 0 Proz. zu solchen Elektronen gehörte, welche überhaupt nicht mit Gasmolekülen zusammengetroffen sind, und daß der Verlust 30 Proz. bei einem einzigen Zusammentreffen erlitten worden war. Dieses Zusammentreffen ist als dichtes Vorbeigehen — oder als streifende Reflexion — des Elektrons an dem Molekül aufzufassen; denn für Strahlen der hier benutzten

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. p. 727. 1903.

2) Bei viel schnelleren Strahlen (ca. $\frac{1}{3}$ Lichtgeschwindigkeit) war kein nennenswerter Geschwindigkeitsverlust beim Durchgang durch Materie zu konstatieren (Wied. Ann. 52. p. 23. 1894). Der prozentische Verlust steigt offenbar mit sinkender Strahlgeschwindigkeit stark an bis zu der oben für langsamste Strahlen angegebenen, außerordentlichen Größe. Hiermit stimmen auch die späteren Resultate der Herren Leithäuser (Ann. d. Phys. 15. p. 483. 1904; ca. $\frac{1}{3}$ Lichtgeschw.) und Bestelmeyer (Ann. d. Phys. 35. p. 909. 1909; ca. 1000 Volt) überein. Ob der von einigen Beobachtern konstatierte, besonders langsame Anteil der durchgegangenen Strahlung nicht durch ungewollte Kräfte beschleunigte sekundäre Strahlung enthielt, scheint mir noch eine offene Frage zu sein (vgl. 31).

geringen Geschwindigkeit wirkt bereits fast der ganze Querschnitt des Moleküls als absorbierender Querschnitt, d. h. es kommen Durchquerungen von Molekülen kaum vor (vgl. l. c. 1908).

45. Jedenfalls ist also der hier beobachtete Rückgang der Geschwindigkeit von 30 Proz. an der Oberfläche einzelner, gesonderter Moleküle eingetreten¹⁾, und wir werden im folgenden — mangels eingehenderer Kenntnis — mit dieser Verlustgröße rechnen. Wir nehmen dabei an, daß die Reduktion um 30 Proz., d. i. auf ca. 0,7, bei der Reflexion an einem Molekül, nur den (quadratischen) *Überschuß* der Geschwindigkeit über gastheoretisch betreffe, d. h. daß die Endgeschwindigkeit nach sehr vielen Reflexionen doch gastheoretisch (nicht Null) werde. Es ist dann in den Gleichungen (43) $C = 0,7$ zu setzen.²⁾ Diese, der gegenwärtigen Kenntnis entsprechenden, etwas rohen Annahmen genügen für den gegenwärtigen Zweck und werden unsere (im Teil II zu ziehenden) Schlüsse nicht beeinträchtigen.³⁾ Unsere Gleichungen würden übrigens erlauben, in

1) Auch nach dem Bau der Atome ist es wahrscheinlich, daß Elektronen beim Zusammentreffen mit Atomen besondere Änderungen ihrer kinetischen Energie erleiden; denn es ist nicht anzunehmen, daß die Atome den Elektronen gegenüber sich wie Körper verhalten, die nur durch Beschleunigung ihres Schwerpunktes Energie aufnehmen. (Eine grobmechanische Analogie des hier gedachten Verhaltens der Atome könnte man in den von Hrn. C. Ramsauer untersuchten Fällen von Stoß komplizierter elastischer Körper sehen (Ann. d. Phys. 30. p. 417. 1909.)

Bemerkt muß werden, daß die Verluste von kinetischer Energie, welche wir demnach bei der Reflexion von Elektronen an Atomen annehmen, ihr Äquivalent nicht etwa in der Auslösung sekundärer Kathodenstrahlung von den Atomen finden können, denn solche Auslösung findet bei den in Betracht kommenden Geschwindigkeiten (unter 11 Volt) nicht statt (Ann. d. Phys. 8. p. 193. 1902). Das Äquivalent kann gesucht werden in Bewegungen, welche innerhalb des Atoms nach dem Stoße zurückbleiben („dynamidale Bewegungen“, wie ich sie früher genannt habe; vgl. Ann. d. Phys. 17. p. 243. 1905), vor allem aber in Ätherstrahlung, welche bei der plötzlichen Richtungsänderung der Geschwindigkeit des Elektrons ihren Ursprung nimmt.

2) Zu bemerken ist dabei, daß diese Gleichungen bei $\alpha_1 < 1$ stets eine Energieaufnahme der Elektronen von seiten des reflektierenden Atoms implizieren.

3) Wir werden die Gleichungen dieses Abschnittes nur für den Fall anfänglich großer, allmählich abnehmender Elektronengeschwindigkeiten anwenden, der sich sehr nahe der speziellen Erfahrung anschließt, von welcher wir hier ausgehen.

Fällen, wo Reflexion der Elektronen an Molekülen tatsächlich vorkäme, auch über die dabei obwaltenden Größen- und Richtungsverhältnisse der Geschwindigkeiten bessere Auskünfte zu erhalten.

46. Zur Ermittlung des Einflusses, welchen Geschwindigkeitsverluste bei den Reflexionen der Elektronen auf die Wanderungsgeschwindigkeit haben, ist nur die Berechnung der (in 37.) bereits eingeführten Größe a_{1e} nötig. Es sind dazu die Bewegungszustände des freien Elektrons während ϱ aufeinander folgender Weglängen L_q in derselben Weise zu betrachten, wie es bereits in 17. und 21. geschehen ist, nur daß dabei für die ungeordneten Geschwindigkeiten der einzelnen Weglängen der Reihe nach die Werte $v_1, v_2, \dots, v_\varrho$ anzunehmen sind. Man bildet dann die mittlere Feldgeschwindigkeit $\omega_{\text{frei}, v_e}$ während der ganzen Dauer der ϱ freien Weglängen, ebenfalls wie es bereits oben (17., 22.) geschehen ist, wobei die Bemerkung, daß bei freien Elektronen keine Aufhäufung der Feldgeschwindigkeiten statthat (9.), eine Vereinfachung ergibt, und erhält:

$$\omega_{\text{frei}, v_e} = \frac{1}{2} \frac{e}{m} F L_q \frac{\sum_1^{\varrho} \frac{1}{v_e^3}}{\sum_1^{\varrho} \frac{1}{v_e}},$$

woraus sich nach Gleichung (9) ergibt:

$$(46) \quad v_{1e} = \frac{\sum_1^{\varrho} \frac{1}{v_e}}{\sum_1^{\varrho} \frac{1}{v_e^3}} \quad \text{und also} \quad a_{1e} = \frac{\sum_1^{\varrho} \frac{1}{a_e}}{\sum_1^{\varrho} \frac{1}{a_e^3}}.$$

Für die v_e bzw. a_e sind dabei die Gleichungen (43) anwendbar. Es ist $a_{11} = a_1, a_{1\infty} = 1$.

47. Die folgende Zusammenstellung (Tab. III) enthält Werte von a_{1e} , nach Gleichung (46) für einige bemerkenswerte Fälle berechnet.¹⁾

¹⁾ Die Berechnung ist von Hrn. E. Wilckens ausgeführt worden, der mir auch bei Verifikation einiger Ableitungen behilflich war.

Tabelle III.

Werte von a_{1e} bei gegebenen a_1 und ϱ .

C	a_1	v_1 (vgl. Tab. I)	$\varrho=4$	10	20	50	100	1000
0,99999612 (vgl. 43.)	5,9	10 Volt bei 2000° C.	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9
	16,7	10 „ „ 16 „	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7	16,5
0,7 (vgl. 45.)	2,7	2 „ „ 2000 „	2,10	—	—	1,05	1,025	1,003
	5,9	10 „ „ 2000 „	4,13	2,25	1,31	1,08	1,035	1,004
	7,5	2 „ „ 16 „	5,46	—	—	1,09	1,036	1,004
	16,7	10 „ „ 16 „	13,0	5,34	1,74	1,10	1,043	1,005

48. Man sieht aus den beiden ersten Zeilen der Tabelle, daß die der gewöhnlichen Gastheorie entsprechenden Geschwindigkeitsverluste für die Probleme der Wanderungsgeschwindigkeiten überhaupt nicht in Betracht kommen; denn die großen Werte von ϱ (> 1000), bei welchen sie merklich würden, spielen (nach Teil II) keine Rolle.

Die der Erfahrung an Kathodenstrahlen entsprechenden vier letzten Zeilen zeigen, daß man (soweit die in diesem Punkte geringe Erfahrung geht) bei gewöhnlicher Temperatur, sowie in Flammen, wohl mit Annäherung $a_{1e} = a_1$ setzen darf, solange $\varrho < 4$ ist, und $a_{1e} = 1$, wenn $\varrho > 30$ ist. Man sieht auch, daß Fälle, in welchen ϱ groß (> 30) und zugleich a_1 wesentlich größer als 1 sich ergäbe, eine Anfangsgeschwindigkeit v_1 voraussetzen würden, die über 11 Volt läge, wodurch diese Fälle, als nicht der Wirklichkeit entsprechend, sich ausschließen (vgl. 16.), was wir in Teil II benutzen.

Heidelberg, 3. Januar 1913.

(Eingegangen 4. Januar 1913.)

2. Über die Dampfdrucke der Alkalimetalle; von A. Kröner.

Einleitung.

Die einzige bisher bekannte zuverlässige Dampfdruckbestimmung der Alkalimetalle überhaupt ist die des Natriums im Druckbereiche von 1,2—80 mm Quecksilber, wie sie von Gebhardt¹⁾ geliefert worden ist. Er bestimmte die Siedepunkte bei verschiedenen Drucken in einer Stickstoffatmosphäre. Da er den Siedepunkt an der Konstanz der Temperatur erkannte, sind für diese Methode große Mengen erforderlich, die bei Cäsium und Rubidium wegen des hohen Preises schwer zu beschaffen und wegen der großen Bruchgefahr bedenklich sind. Außerdem hat diese Methode den Nachteil, daß infolge intensiver Destillationsvorgänge dynamische Überdrucke auftreten, die besonders bei kleinen Drucken erheblich sein können.

Ein Versuch, die Dampfdichten des Natriums im gleichen Temperaturgebiete zu ermitteln, wurde schon vorher auf Anregung Michelsons von Jewett²⁾ unternommen. Er bestimmte die Dampfmenge, die bei einer gegebenen Temperatur ein bestimmtes Volumen einnimmt. Jewett senkte zu diesem Zwecke in ein elektrisch geheiztes Luftbad zwei miteinander verbundene Gefäße ein, von denen das eine das Natrium in größerer Menge enthielt, während das andere von 2 Liter Inhalt den entwickelten Natriumdampf aufnahm. Um dessen Menge zu bestimmen, ließ er langsam abkühlen, trennte beide Gefäße voneinander und ermittelte den Alkaligehalt des größeren Ge-

1) A. Gebhardt, Diss. Erlangen 1903.

2) F. B. Jewett, Phil. Mag. (6) 4. p. 546. 1902.

fäßes durch Titration. Die so ermittelten Werte weichen von denen Gebhardts stark ab:

	380°	400°	420° C.
Gebhardt	1,2	1,4	2,0 mm Hg
Jewett	0,78 ¹⁾	6,65	14,4 "

Es müssen also starke Fehlerquellen vorhanden sein.

Erstens setzt er voraus, daß beide Gefäße auch bei der Abkühlung praktisch stets die gleiche Temperatur haben. Treten Temperaturdifferenzen auf, so sind Destillationen unvermeidlich, die um so stärker sind, je steiler die Dampfdruckkurve verläuft.

Zweitens bestimmt er die gesamte Alkalimenge des großen Gefäßes, gleichgültig ob sie in Form freien oder im Glase chemisch gebundenen Metalles vorhanden ist, und dieser zweite Anteil erklärt wohl im wesentlichen die zu hohen Werte Jewetts. Trotzdem hoffte ich mit seiner Methode bessere Resultate zu erzielen:

Es sollte das freie Metall in der Weise vom gebundenen getrennt werden, daß man es in einen Ansatz destillierte und diesen allein austitrierte. Das setzte natürlich voraus, daß das dampferfüllte Gefäß von dem dampfliefernden Gefäße bei der Bestimmungstemperatur, d. h. also im Ofen getrennt wird. Diese Aufgabe wurde in der Weise gelöst, daß um eine entsprechend vorbereitete Stelle Nickelindraht gewickelt wurde, der elektrisch geheizt ein Abschmelzen noch von 8 mm weiten evakuierten Röhren ermöglichte, wenn beide Gefäße auseinander gezogen wurden. Noch größere Querschnitte ließen sich im Vakuum in der Weise verschließen, daß durch Neigung des ganzen Systems ein eingelegtes Probierröhr an die vorbereitete verjüngte Stelle gebracht und luftdicht mit elektrisch geheiztem Drahte festgeschmolzen wurde. Solange der Versuch dauerte, konnte ein Springen der so behandelten Stelle durch mäßiges Weiterheizen der Drahtspirale verhindert werden.

Schließlich aber erwies sich die chemische Fehlerquelle als zu bedenklich, so daß diese Methode verlassen wurde.

1) Wie die von mir korrigierte Na-Dampfdruckkurve zeigt, scheint dieser Wert ziemlich richtig zu sein (Fig. 3).

Die Methode.

Benutzt wurde eine besondere Ausbildung der statischen Methode, die nicht nur den großen Vorteil hat, daß auch ein starker Angriff des Glases praktisch keinen Einfluß auf den Dampfdruck hat, sondern auch in einem einzigen Versuche eine ganze Reihe von Dampfdrücken bei verschiedenen Temperaturen wiederholt zu messen gestattet.

Die einfachste Ausführung der statischen Methode, nämlich an das die betreffende Flüssigkeit enthaltende Gefäß ein Manometer anzuschließen und das Ganze auf die betreffende Temperatur zu erhitzen, versprach keinen Erfolg, da die hier wohl allein in Betracht kommenden Glas- bzw. Quarzglasmanometer zu unempfindlich sind und auch durch den Angriff des Alkalis verdorben werden.

Da aber gerade die niedrigen Drucke interessieren, die bei den Gebrauchstemperaturen der Spektralröhren herrschen, schien die Verwendung eines empfindlichen Manometers unumgänglich, und ein solches Membran-, oder Flüssigkeitsmanometer kann auf keinen Fall höheren Temperaturen ausgesetzt werden, sondern muß außerhalb des Ofens Platz finden. Dadurch wird die Verwendung eines indifferenten Gases als Drucküberträger erforderlich und außerdem muß man noch die Gültigkeit des Gesetzes von Dalton über die Addition der Partialdrucke annehmen.

Die Arbeitsweise wäre also die, daß man bei konstant gehaltener Temperatur erst den Druck des indifferenten Gases und dann nach Einführung des Metalles den Druckzuwachs mißt. Diese Größe wäre der gesuchte Dampfdruck, wenn der gesamte Gasraum mit gesättigtem Dampfe von der Ofentemperatur gefüllt wäre. Sie ist aber kleiner, und das um so mehr, je größer der auf Zimmertemperatur befindliche Teil des Gasraumes, der sogenannte schädliche Raum des Luftthermometers, und je größer der Wert des Verhältnisses der absoluten Temperaturen der dampferfüllten Kugel und des schädlichen Raumes ist. So ergeben sich zu große Korrekturen (z. B. bis zu $\frac{2}{3}$ des gemessenen Druckzuwachses!).

Dieser Nachteil wird dadurch vermieden, daß man nicht mit konstantem Volumen, sondern konstantem Drucke arbeitet,

d. h. man mißt erst den Druck der Gasfüllung, führt das Metall ein und beseitigt den eintretenden Druckzuwachs durch eine zu messende Volumenvergrößerung, aus welcher der Dampfdruck wie folgt zu berechnen ist:

π Druck des Dampfes,

p Druck des Stickstoffs vor Einführung des Metalles,

V Volumen des mit Dampf gesättigten Raumes,

v Volumenänderung der Bürette,

T Ofentemperatur,

T_a Temperatur des schädlichen Raumes.

Bei konstantem Druck tritt infolge der Sättigung mit Dampf ein Gasvolumen $\frac{\pi}{p} V$ aus der Kugel aus, das sich von der Ofentemperatur auf die des schädlichen Raumes abkühlt. Unter Vernachlässigung der relativ kleinen Volumina mit Zwischentemperaturen erhält man dann die vorzunehmende Volumenänderung

$$v = \frac{\pi}{p} V \frac{T_a}{T}$$

an der Bürette, woraus sich ergibt

$$\pi = p \frac{T}{T_a} \frac{v}{V}$$

V und p sind passend zu wählen. p darf nicht unnötig groß gemacht werden, weil sonst die starke Ausdehnung des Gases bei Temperaturschwankungen unnötig große Druckschwankungen zur Folge hat. Man wird also den Gasdruck dem Dampfdruck so weit anpassen, daß dessen Fehler eher überwiegen, ein Verhältnis, das um so eher gegeben ist, je steiler die Dampfdruckkurve in dem benutzten Temperaturintervalle verläuft. Andererseits darf p nicht zu klein gewählt werden, weil sonst die Diffusion zu stark wird. Da man insbesondere bei Cäsium und Rubidium infolge des hohen Preises auf geringe Substanzmengen angewiesen ist, die auch bequemer gasfrei zu machen sind, muß p merklich größer als π sein. Es zeigte sich, daß für $p \sim 2\pi$ bei den schließlich zur Verwendung kommenden Substanzmengen eine Beobachtungsreihe eben noch durchführbar, zum Schlusse aber kein flüssiges Metall mehr im Kolben vorhanden war.

Bei diesem doch ziemlich erheblichen Massentransport durch Diffusion wurden von vornherein Störungen ähnlich denen bei der dynamischen Methode erwartet; denn da am Ende der Diffusionszone Kondensation stattfindet, müssen ja starke Volumenänderungen, also ebenfalls dynamische Wirkungen auftreten. Diese werden durch ein gegen π genügend großes p schon stark vermindert, sollten aber dadurch ganz unschädlich gemacht werden, daß jede Büretteablesung nach einer kleinen Kompression vorgenommen wurde. Dadurch wird jedesmal das Diffusionsgemisch, das bis zur Kondensationsstelle herangereicht, durch reines Gas zurückgedrängt, so daß während der Messung keine Kondensation stattfindet. Einen bestimmt nachweisbaren Einfluß schien aber dieser Kunstgriff nicht zu haben.

Apparatur.

Benutzt wurde ein Differentialmanometer mit Spitzeneinstellung, das den Vergleich des im Apparat herrschenden Druckes mit einem anderen konstanten, durch ein MacLeod kontrollierbaren Drucke bis auf 0,002—0,003 mm Quecksilber durchzuführen erlaubte. Vorbildlich war die Konstruktion von Rayleigh, der zwecks Vermeidung kapillarer Fehler beide Schenkel des Quecksilbermanometers kugelig erweitert und beiderseits (durch Neigung) auf Spitzenberührung einstellt. Da hier nur ein Nullinstrument gebraucht wurde, so war die gefährliche und unnütze Empfindlichkeit gegen Neigung zu verkleinern. Zu diesem Zwecke wurde der Abstand der Meniskenschwerpunkte dadurch sehr klein gemacht, daß der eine Schenkel in zwei geteilt wurde, die den anderen zwischen sich fassen (Fig. 1). Drehungen des Manometers um eine auf der Zeichenebene senkrechte Achse A mittels der Schraube S dienen zur feinsten Einstellung der Spitze auf Kontakt, während die gröbere durch Zufüllen von Quecksilber, bzw. Senken der mit Kittlack eingekitteten Spitze bewirkt wird. Diese ist nicht wie bei Rayleigh, der störende elektrostatische Erscheinungen beobachtete, von Glas gefertigt, sondern sie ist eine Platinspitze, die auf einem Ölstein geschliffen und mikroskopisch geprüft, zum Ausgleich eventuell entstehender Potentialdifferenzen durch einen Draht dauernd mit dem Quecksilber des Manometers in Verbindung gehalten wird. Es wird nicht mit

der Lupe beobachtet, sondern mit freiem Auge unter Akkommodation auf die Spitze die Quecksilberfläche betrachtet, in der sich eine helle und eine angrenzende dunkle Fläche spiegeln. Dann wird die Stellung des Auges so lange geändert, bis die unscharf erscheinende horizontale Grenze zwischen Hell und Dunkel in die Nähe der Spitze kommt. Liegt dann die Spitze

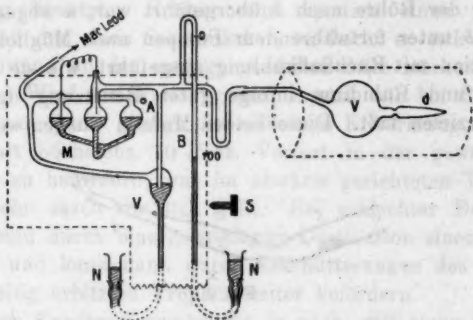


Fig. 1.

im Dunkeln, so zeigt sich um sie infolge der kapillaren Depression ein heller Fleck, bzw. ein dunkler, wenn sie im Hellen liegt.

Das Manometer *M*, der Quecksilberschluß *V* und die Bürette *B*, die beide durch Schläuche mit verstellbaren Niveaugefäßen *N* in Verbindung stehen, sind auf einem starken, mit Hilfe der Schraube *S* um die Achse *A* drehbarem Brett befestigt, das U-Rohr und die Kugel, die etwa 300 ccm faßt, sind nicht unterstützt. An die Verbindung mit dem MacLeod läßt sich durch einen Quecksilberschluß, der vom beschriebenen System alle Schläufe und Hähne abschließt, sowohl die Gaedepumpe als auch eine Stickstoffbombe mit Trockengefäß und Reinigungsapparat anschließen.

Zur Reinigung des verwendeten Stickstoffs wurde die Methode von Gehlhoff benutzt (Durchleiten des Gases durch heiße Alkalimetalldämpfe bei Glimmentladung).

K und Cs wurden in bester Qualität von Kahlbaum bezogen. Die Trennung von flüchtigen Ölen erfolgte durch

ca. 6 maliges Ausschütteln der geschmolzenen Metalle in siedendem Benzin bzw. Xylol. Da K nicht so leicht brennt, konnte das Benzin in freier Luft abdunsten, ohne daß die geringe Oxydation störte. Die Stücke kamen dann ins Rohr *a* (Fig. 2), das abgeschmolzen und unter Evakuieren mit der Öl- bzw. Quecksilberpumpe so weit erhitzt wurde, daß das Metall zum Schmelzen kam. Alsdann wurde, nachdem das Metall durch Neigung der Röhre nach *b* übergeführt war, *a* abgeschmolzen und in *b* unter fortwährendem Pumpen nach Möglichkeit eine Destillation mit Rückflußkühlung ausgeführt, wie sie sich beim Cäsium und Rubidium infolge guter Benetzung des Glases leicht erzielen läßt. Diese beiden Metalle wurden wegen ihrer

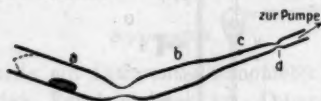


Fig. 2.

leichten Oxydierbarkeit nicht an der Luft getrocknet, sondern nach dem ausgiebigem Schütteln mit heißem Benzin in ein kurzes Probierröhrchen gebracht und dieses dann in das Rohr *a* eingeführt, das am vorderen Ende etwas ausgezogen und zum Abschmelzen vorbereitet war. Dann wurde mit einer Wasserstrahlpumpe Luft unter mäßigem Erwärmen durchgesaugt, bis das Metall trocken wurde. Bald darauf erscheint dann die ganze, in kleine und kleinste Teilchen zerteilte schmutzig aussehende Metallmenge metallisch blank, weil das Metall die trockenen Oxyde wohl infolge einer gewissen gegenseitigen Löslichkeit benetzt. Sofort wird zugeschmolzen, die Gaedepumpe angeschlossen und das Metall nach *b* destilliert. Läßt sich bei der Destillation kein kontinuierliches Zurückfließen des im Halse *c* kondensierten Metalles erzielen, so wird es in *b* mehrmals hin- und herdestilliert und schließlich bei *d* von der Pumpe abgeschmolzen. Durch Destillation läßt sich das Metall ins Rohr *c* bringen.

Ist das System mit angekitteter Kugel für dicht befunden, so wird der Ansatz *d* der Kugel durch Absprengen geöffnet, das enge Rohr *c* der Patrone von *b* getrennt und in den

Ansatz eingeführt, der durch Abziehen sofort zugeschmolzen wird. Dann wird das Metall unter ständigem Pumpen langsam in die Kugel, von da in deren Hals destilliert und *d* abgezogen. Um das Metall mehrmals zwecks Austreibung der Gasreste destillieren zu können, wird es im Halse in größeren Tropfen gesammelt und in die Kugel zurückbefördert. Dazu wird die Erniedrigung der Kapillarkonstante durch Temperatursteigerung benutzt. Erhitzt man nämlich einen flüssigen Tropfen an der einen Seite stärker, so flacht er sich daselbst ab und nimmt an der entgegengesetzten Seite stärkere Krümmung an. Wird die Wandung gut benetzt, wie bei Rubidium und Cäsium, dann genügt die einseitige Erwärmung, um das Metall mit höchstens 10 Proz. Verlust in der gewünschten Richtung zu befördern, was im abwärts gerichteten Teile des Halses sehr rasch vor sich geht. Bei schlechter Benetzung erzeugt man durch eine geringfügige Destillation einen dichten Beschlag und kann dann durch Erschütterungen des Gefäßes den einseitig erhitzten Tropfen weiter befördern.

Dieser Kunstgriff ermöglicht es auch, mit einer geringen Menge Metall mehrere Beobachtungsreihen durchzuführen, was in der Weise geschieht, daß nach Beendigung der ersten Reihe der Ofen bis über den horizontalen Teil des Halses der Kugel geschoben wird. Man evakuiert mit der Gaedepumpe und hält den Ofen 4—6 Stunden lang auf 450—500° C., wodurch sämtliches Metall in den horizontalen Teil des Halses destilliert wird und eine Messungsreihe vorbereitet ist.

Eine solche wird in der Weise durchgeführt, daß man nach dem Füllen mit Stickstoff Konstanz der Ofentemperatur abwartet, das Differentialmanometer durch Neigung mit der Schraube *S* auf Kontakt einstellt und den Barometerverschluß *V* betätigt. Dann wird die Ofentemperatur schrittweise erhöht und jedesmal die eintretende Druckänderung durch eine entsprechende Einstellung der Burette *B* aufgehoben.

Die Volumenzuwächse, die man bei derselben Kugel bei gleichen Temperatursteigerungen erhält, sind unabhängig von den Stickstoffdrucken, die bei den verschiedenen Messungsreihen verschieden gewählt werden. Innerhalb der benutzten höchstens 100° C. umfassenden Temperaturintervalle werden sie in großer Annäherung durch eine Gerade dargestellt. Die

Neigung dieser thermometrischen Geraden läßt sich ziemlich genau ermitteln, da schließlich eine größere Zahl unabhängiger Bestimmungen zur Verfügung steht. So ergaben sich z. B. beim Cäsium auf eine Temperatursteigerung von 77°C . Volumenzunahmen von 18,3, 18,0, 17,7, 18,1, 18,2, 17,4 und 17,8 ccm.

Waren so zwei oder mehr Punkte der thermometrischen Kurve bestimmt, so wurde der Ofen von der Kugel weggezogen, das Metall aus dem Halse in die Kugel übergeführt, der Ofen wieder überschoben und sofort auf die höchste Temperatur erhitzt, bei welcher die Drucksteigerung eben noch durch die Volumvergrößerung der Bürette aufgehoben werden konnte. Dann wurde die Temperatur schrittweise erniedrigt und vor jeder Messung während 10 Min. auf etwa $\frac{1}{4}^{\circ}\text{C}$. konstant gehalten. Bei genügenden Metallmengen wurde die ganze Beobachtungsreihe nochmals bei fallender Temperatur wiederholt. Da bei einer solchen Doppelreihe im Maximum etwa Differenzen von 1 ccm beobachtet wurden, ist nachgewiesen, daß der Stickstoff bei den benutzten Temperaturen nicht merklich mit den Alkalimetallen reagiert.

Die Volumenzuwächse für die reine und die mit Dampf gesättigte Stickstofffüllung sind in der Fig. 3 für eine Beobachtungsreihe als Funktion der Temperatur eingetragen. Man sieht, daß sich die zweite, mit derselben Stickstofffüllung gemachte Versuchsreihe mit der ersten gut verträgt. Die Differenzen der beiden Kurven stellen die durch das Cäsium bewirkten Volumenzuwächse dar.

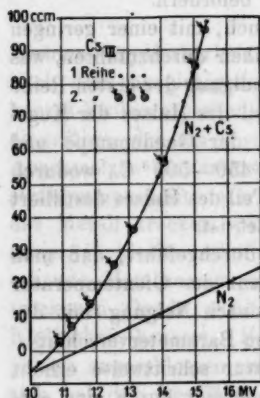


Fig. 3.

Bei den folgenden Angaben, die fünf unabhängigen (mit verschiedenen Stickstoffdrücken aufgenommenen) Beobachtungsreihen entsprechen, sind die Werte der durch den Cäsiumdampf bewirkten Volumenzuwächse graphischen Darstellungen entnommen und auf einen Stickstoffdruck von 7,09 mm Quecksilber umgerechnet.

° C.	I	II	III	IV	V	Mittelwert
249,5	7,3	7,2	8,0	7,1	—	6,9
259,0	11,4	12,4	9,0	10,4	—	10,8
268,8	16,4	17,2	14,0	15,4	—	15,8
278,4	21,2	22,0	20,5	20,8	21,6	21,2
288,0	27,6	27,7	26,5	27,9	28,3	27,6
297,5	35,7	36,1	34,6	35,5	35,5	35,5
307,5	44,8	46,6	44,1	45,0	45,8	45,2
317,3	58,3	56,8	55,0	53,5	57,4	56,2
327,2	—	—	68,1	69,6	71,0	69,6
336,9	—	—	85,2	84,7	85,9	85,2
346,5	—	—	—	—	101,9	101,9
356,0	—	—	—	—	122,5	122,5

Bei den kleinsten Werten kommen Abweichungen bis zu 30 Proz. vor, bei den mittleren von etwa 1 mm Dampfdruck an betragen sie nur noch 3—5 Proz. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Dampfdrucke des Kaliums, nur daß die Genauigkeit im günstigen Gebiete vermutlich wegen der größeren Diffusionsgeschwindigkeit nur etwa 6 Proz. beträgt. Die folgende Tabelle gibt die Dampfdrucke von Cs und K in mm Hg, wie sie sich aus der angegebenen Formel auf Grund der Mittelwerte berechnen. Die Temperaturmessungen wurden mit einem Präzisions-Millivoltmeter und einem Silber-Konstantanthermoelement gemacht, das vor der Untersuchung mit Sn und Cd und nach Abschluß der Arbeit nochmals mit den Schmelzpunkten von Zn, Cd und Sn und den Siedepunkten von S, Hg und $C_6H_5NH_2$ geeicht wurde.

Dampfdrucke.

° C.	Cs	K	° C.	Cs	K
249,5	0,31	0,05	336,0	4,49	0,95
259,0	0,51	0,07	346,5	5,45	1,17
268,8	0,74	0,11	355,5	6,65	1,51
278,4	1,01	0,15	364,0	—	1,86
288,0	1,34	0,21	373,0	—	2,30
297,5	1,75	0,31	381,5	—	2,84
307,5	2,26	0,43	390,2	—	3,39
317,3	2,86	0,57	398,6	—	4,01
327,2	3,61	0,73			

Leider war ich durch äußere Gründe veranlaßt, die Versuche vorzeitig abzuberechnen; es lassen sich aber die gemessenen Werte derart verwerten, daß man einen für viele Zwecke ausreichenden Überblick über die Dampfdrucke der Alkalimetalle bekommt.

Anwendung der Regel von Ramsay und Young.

Die Regel von Ramsay und Young, die besagt, daß bei verwandten Stoffen die Verhältnisse korrespondierender, d. h. gleichen Drucken entsprechender Temperaturen (absolut zu messen) konstant sind, gilt mit großer Genauigkeit für die gemessenen Drucke und erlaubt darum im Anschluß an die in größerem Umfange bekannte Dampfdruckkurve des Na und die Siedepunkte der Alkalimetalle die Extrapolation der Dampfdrucke über die gemessenen Gebiete hinaus. Derartige extrapolierte Werte sind in der Fig. 4 gestrichelt gezeichnet. In

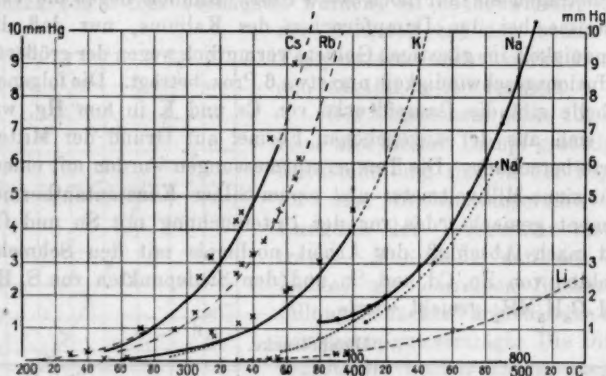


Fig. 4.

dem Druckbereiche von 4 bis 1 mm erweisen sich die genannten Temperaturverhältnisse für K und Cs bis auf 1 Promille gleich¹⁾, unterhalb 1 mm Druck aber treten infolge der abnehmenden Meßgenauigkeit größere Abweichungen auf. Um

1) Vgl. W. Nernst, Theor. Chemie, 5. Aufl. p. 65. Demnach sind also die beiden Metalle chemisch ebenso nahe verwandt wie die Ester untereinander.

die wahrscheinlichsten Werte zu erhalten, wurde die Regel als auch in diesem Gebiete gültig angenommen und eine korrigierte Dampfdruckkurve für Cs und K aus Mittelwerten der betreffenden Temperaturverhältnisse berechnet.

Die Dampfdruckkurve des Na ist von Gebhardt von 1,2–80 mm Hg Druck bestimmt worden. Ihre hier in Betracht kommenden Temperaturverhältnisse stimmen zwischen 2 und 6 mm auf etwa 2 Promille¹⁾ mit den Werten für K und Cs überein, der Wert für 1,2 mm gibt aber eine Differenz von 2,5 Proz. Da die von Gebhardt angewendete dynamische Methode bei so kleinen Drucken unzuverlässig wird (Schwierigkeit, dynamische Überdrucke zu vermeiden und die Temperaturen der Dämpfe richtig zu bestimmen), läßt sich obige Regel zur Korrektur seiner Angaben für die kleinen Drucke verwenden (die gestrichelte Kurvenverlängerung gibt die korrigierten Werte). Da andererseits aber die Na-Kurve von Gebhardt für größere Drucke wohl richtig sein dürfte, können die Kurven für Cs und K bis zu 80 mm hinauf extrapoliert werden.

Auf Grund der obigen Regel lassen sich auch noch die Siedepunkte zum Vergleiche heranziehen.

In Abegg's Handbuch finden sich folgende Angaben:

	Ruff u. Johannsen	Carnelley u. Williams	Perman
Li	Über 1400°	—	—
Na	877—79	861—950	743—46
K	758—59	719—31	656—74
Rb	696—99	—	—
Cs	670	—	—

Die Werte von Ruff und Johannsen sind mit den meinen am besten verträglich.

Nimmt man den Siedepunkt des Cs als richtig an, so ergeben sich durch Extrapolationen mit Hilfe obiger Regel folgende Siedepunkte.

1) Diese größere Abweichung (bei K und Cs nur 1 Promille!) deutet die geringere Verwandtschaft des Na mit den genannten Metallen an.

	Ruff u. Johannsen	Extrapolation	Differenz
Cs	670	670	0
Rb	698	—	—
H	758	774	+16
Na	878	861	-17

Um zu zeigen, wie groß der Einfluß der Differenz der Siedepunkte von 17° ist, findet sich neben der Natriumkurve von Gebhardt in Fig. 4 noch eine punktierte Na', die dem Siedepunkte von Ruff und Johannsen entspricht.

Die relativ gute Übereinstimmung der Siedepunkte berechtigt zur Extrapolation der Dampfdruckkurve des Rb, die ebenfalls in Fig. 4 eingetragen ist.

Für das Li berechnen sich unter der Annahme, daß sein Siedepunkt bei 1500° liegt, folgende Werte.

$^\circ\text{C.}$	Druck in mm Hg
1500	760
900	5,5
867	3,7
799	1,7
765	1,0
731	0,6
680	0,05

Um sie in der Zeichnung noch darstellen zu können, ist diese Dampfdruckkurve um einen Abszissenwert von 300°C. nach links verschoben.

Anhang.

Die Dampfdrucke des Natriums nach Gebhardt.

$^\circ\text{C.}$	mm Hg	Korrigierte Werte	$^\circ\text{C.}$	mm Hg
360	—	0,32	—	—
380	1,2?	0,70	480	6,1
390	1,3?	0,92	490	7,2
400	1,4?	1,2 ₀	500	8,6
410	1,7?	1,5 ₀	510	10,3
420	2,0?	1,9	520	12,4
430	2,4	—	530	15,0
440	2,9	—	540	18,5
450	3,4	—	550	23,0
460	4,2	—	560	28,2
470	5,1	—	570	30,0

Kurz vor der Drucklegung der vorliegenden Arbeit erhielt ich Kenntnis von einer inzwischen erschienenen Publikation von L. Hackspill.¹⁾ Er benutzte ein U-Rohr, dessen vertikal stehende, 8 mm weite Schenkel zum Teil mit dem betreffenden Metalle gefüllt, durch eine enge horizontale Kapillare verbunden waren. Die Temperatur des einen Schenkels wurde dauernd etwas oberhalb des Schmelzpunktes gehalten, bei dem der Dampfdruck sehr klein ist, während der andere auf höhere Temperaturen gebracht wurde. Die Niveaudifferenz des Metalles in beiden Schenkeln wurde kathetometrisch gemessen und unter Berücksichtigung der Ausdehnungskoeffizienten zur Berechnung der Dampfdrucke verwendet. Die in Fig. 4 eingezeichneten Kreuzpunkte geben seine Einzelbeobachtungen an, deren Zahl so beschränkt ist, weil der Angriff des Glases bald die Beobachtung der Menisken unmöglich machte. Da die Oberflächenspannung der Alkalimetalle sehr groß (Na 25,8 mg/mm, K 37 mg/mm), ihr Randwinkel gegen das Glas infolge chemischer Einwirkung aber wohl stark veränderlich ist, so war eine bessere Übereinstimmung, als sie die Werte von Hackspill untereinander zeigen, wohl nicht zu erwarten. Der Vergleich seiner Werte mit den meinen gibt aber durchaus kein so einfaches Bild, daß die Unterschiede durch die Kapillarfehler allein erklärt werden könnten.

Hackspills Rb-Kurve ist praktisch identisch mit der aus dem Siedepunkte berechneten; ihre Meßfehler liegen aber nur nach einer Seite, wie auch die Werte für Cs und K zwischen 0,5 und 10 mm Druck sämtlich höher sind als die meinen. Da seine Cs-Kurve die meine etwa bei 14 mm Druck schneidet, stimmt sie nicht (nach der Regel von Ramsay und Young) mit seiner eigenen Rb- und der Na-Kurve von Gebhardt überein. (Für die Drucke 4,4 und 15,9 mm betragen die Verhältnisse der absoluten Temperaturen für Na 0,913 und für Cs 0,906.)

Seine Na-Werte²⁾ sind ganz unbrauchbar. Selbst wenn man die Messungen von Gebhardt beiseite lassen und nach der Regel von Ramsay und Young die Na-Kurve aus seinen

1) Sur la tension de vapeur des métaux alcalins entre 250° et 400° (Compt. rend. 154. p. 877. 1912).

2) Sie fallen in Fig. 4 zufällig auf die (verschobene!) Li-Kurve.

eigenen Kurven für Cs, Rb und K unter Verwendung der Siedepunkte berechnen wollte, würde man auch bei sehr großer Toleranz seine Kurve nicht erhalten können, wie ein Blick auf die Kurve Na' zeigt.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Leipzig auf Anregung von Hrn. Privatdozent Dr. Fuchtbauer in Angriff genommen als eine schon länger vorbereitete Arbeit über die Dampfdrucke des Quecksilbers bei gewöhnlichen Temperaturen durch die Veröffentlichung von Knudsen (Ann. d. Phys. 29. p. 179. 1909) zwecklos geworden war, und im Dezember 1911 beendet.

Zu besonderem Danke bin ich Hrn. Geh. Hofrat Prof. Dr. Wiener verpflichtet, der mir allezeit in der entgegenkommendsten Weise die nötigen Mittel zur Verfügung gestellt hat.

Hanau, Dezember 1912.

(Eingegangen 19. Dezember 1912.)

3. Der Einfluß von Temperatur und Magnetisierung auf den Gleichstromwiderstand des Graphits;

von D. E. Roberts.

[Aus dem Bosscha-Laboratorium.]

Bezeichnungen.

A, a , Empirische Konstante.	\mathfrak{M} , Achsenvektor.
m , Exponentialkonstante.	\mathfrak{S} , Feldintensität.
R , Feldfreier Widerstand.	φ , Winkel (\mathfrak{M} , \mathfrak{S}).
R_0 , Feldfreier Widerstand bei 0° .	ϱ , Radiusvektor.
R' , Widerstand im Felde.	θ , Temperatur.

Die Untersuchungen der Herren Grunmach und Weidert¹⁾, Patterson²⁾ und anderen über den Einfluß einer Quermagnetisierung auf den elektrischen Widerstand verschiedener Substanzen zeigen, daß paramagnetische und diamagnetische Metalle im magnetischen Felde eine Widerstandszunahme aufweisen, während die drei ferromagnetischen Metalle, wenigstens in genügend starken Querfeldern, eine Abnahme zeigen. Obgleich bis jetzt noch keine einfache Beziehung zwischen der Größenordnung dieses Einflusses und der magnetischen Suszeptibilität zu erkennen ist, so ist doch zu bemerken, daß er hundertmal größer ist für das diamagnetische Cadmium als für das paramagnetische Tantal und wieder tausendmal größer für Wismut. Dieses Element hat bekanntlich eine hohe spezifische Suszeptibilität ($-1,40 \cdot 10^{-6}$). Kurz nachdem Hr. Morris Owen³⁾ gefunden hatte, daß Graphit die höchste bis jetzt wahrgenommene Suszeptibilität aufweist,

1) L. Grunmach u. F. Weidert, Ann. d. Phys. 22. p. 141. 1907.

2) J. Patterson, Phil. Mag. (6) 3. p. 648. 1902.

3) M. Owen, Verh. Kon. Akad. Wet. Amst. 20. p. 673. 1911;
Ann. d. Phys. 37. p. 657. 1912.

sprach Hr. Dr. W. J. de Haas die Erwartung aus, daß Graphit nach Analogie in einem magnetischen Felde eine noch größere Widerstandsänderung zeigen würde, und schlug mir vor, dies zu untersuchen.

Die mit pulverisiertem, zu einer dünnen Platte gepreßten, Graphit, mit Stücken von unregelmäßigen Formen und mit gewöhnlichen Bleistiften angestellten Vorversuche¹⁾, entsprachen völlig der Erwartung und führten zu einer eingehenderen Untersuchung der Erscheinung.

Der Graphit kristallisiert hexagonal, und zwar rhomboedrisch (nach neuerer Bezeichnung ditrigonal-skalenoedrisch); die Ansicht, daß er im Grunde dem monoklinen System angehöre, scheint neuerdings weniger verbreitet zu sein. Einigermaßen ausgebildete basische Kristallblättchen kommen fast nur vor bei Pargas (Finnland) und Ticonderoga (New York); von ersteren standen mir einige zur Verfügung. Am häufigsten findet man den Graphit derb, in blättrigen, strahligen, schuppigen bis dichten Aggregaten; er besitzt vollkommene basische Spaltbarkeit, ist in dünnen Blättchen erhältlich und dann biegsam und weich; die meisten Sorten sind abfärbend und schreibend, wie der Name besagt.

Die Dichte erweist sich sehr verschieden; die Herren le Chatelier und Wologdin²⁾ haben künstliche Graphite nach Acheson, sowie solche aus Gußeisen, und auch natürliche von Scharzbach und Mograu (Böhmen), Sibirien, Ceylon und Australien systematisch untersucht. Ihre Dichten schwankten zwischen 1,6 und 2,2; nach völliger Reinigung mittels Kalilauge usw. und Kompression zeigten indessen alle Proben bei 15° die gleiche Dichte 2,255 (H_2O bei 4°). Als Verunreinigungen kommen Kalk, Kieselsäure, Eisen und Kohlenwasserstoffe in sehr schwankender Menge in Betracht; manche Graphite enthalten über 99 Proz. reinen Kohlenstoff.

1) In einem transversalen Felde von 20 kgs zeigte zusammengepreßter pulverisierter Ceylongraphit eine Widerstands Zunahme von 52 Proz.; ein Stück von unregelmäßiger Form ergab 219 Proz.; HB und 5 B Bleistifte von A. W. Faber zeigten nur eine Zunahme von 8 Proz.; der beste der von mir präparierten Stifte G I 15 ergab jedoch 400 Proz.

2) H. le Chatelier u. S. Wologdin, *Compt. rend.* 146. p. 49. 1908.

Die chemische Struktur ist vermutlich recht kompliziert, oberhalb 370° ist der Graphit als die stabilste der drei allotropen Kohlenstoffmodifikationen zu betrachten.

Die optischen Konstanten sind neuerdings von Hrn. Zakrzewski¹⁾ bestimmt.

Mehrere Eigenschaften des Graphits wurden dann ausführlich von Hrn. Koenigsberger und seinen Mitarbeitern untersucht: für die Wärmeleitfähigkeit in der Basisfläche, also senkrecht zur Achse wurde ein sehr hoher Wert gefunden²⁾, und zwar $0,85$ (cal. / cm sec grad.) nahe gleich demjenigen für Kupfer ($0,9$); das Gesetz von Wiedemann und Franz gilt demnach durchaus nicht. Des weiteren wurde l. c. das thermoelektrische Verhalten gegen Kupfer und der Thomsons Effekt bestimmt, welche indessen keine Extremwerte aufweisen.

Nach einer gefälligen Privatmitteilung von Hrn. Prof. Koenigsberger fand Hr. Gottstein³⁾ für den Halleffekt in dem weiter unten als Sorte V bezeichneten Ceylgraphit $R = -0,71$. Für die von mir vorzugsweise bearbeitete Sorte I erwies er sich nach einem Versuche des Hrn. Washburn von gleicher Größenordnung mit starker Dissymmetrie.

Für den spezifischen Widerstand wurden von den Herren Muraoka, Artom, Piesch, Koenigsberger und Weiss⁴⁾ folgende Werte angegeben:

Ceylon Graphit bei 0°	$12 \cdot 10^{-4}$ Ohm pro cem
Sibirischer Graphit bei 0°	$11 \cdot 10^{-4}$ " " "
Grönlandischer Graphit bei 15°	$4 \cdot 10^{-4}$ " " "
Ceylon Graphit (\perp) bei 16°	$3,6 \cdot 10^{-4}$ " " "

Dagegen gaben meine besten Graphitstreifen von der Sorte I einen spezifischen Widerstand bis hinunter zu $0,5 \cdot 10^{-4}$, d. h. nahe dem halben Wert für Quecksilber ($0,96 \cdot 10^{-4}$ bei 18°). Dieses Material zeigte bei steigender Zimmertemperatur

1) K. Zakrzewski, Bull. Int. Acad. Cracov. (A) 22. p. 122. 1910.

2) J. Koenigsberger u. J. Weiss, Ann. d. Phys. 35. p. 27. 1911; Verh. d. D. Phys. Ges. 14. p. 9. 1912; J. Weiss, Inaug.-Diss. Freiburg i. B. 1910.

3) Eine hierauf bestigliche Dissertation erscheint demnächst.

4) Vgl. Handb. d. Anorg. Chem. 3. (2. Abt.) p. 54. 1909; J. Koenigsberger u. J. Weiss, Ann. d. Phys. 35. p. 2. 1911.

auch eine *Widerstandszunahme* von etwa $+0,001$ pro Grad, bei niedrigen und höheren Temperaturen sogar bis zu $+0,0025$ pro Grad (vgl. Fig. 3). Dagegen fanden die Herren Koenigsberger und Reichenheim¹⁾ noch eine Abnahme des Widerstandes ihres Graphits auf die Hälfte bei Erwärmung von -185° bis $+191^{\circ}$. Nach Hrn. Clay²⁾ nahm der Widerstand eines Glühlampenfadens um 24 Proz. ab bei Erwärmung von -255° bis 0° . Der spezifische Widerstand amorpher Kohle wurde bisher überhaupt stets viel größer gefunden und bei steigender Temperatur abnehmend; der Temperaturkoeffizient wird freilich numerisch kleiner in dem Maße wie die Umwandlung in die graphitische Modifikation fortschreitet³⁾, obwohl bisher ein Zeichenwechsel niemals erwähnt ist. Ein solcher wurde erst kürzlich von Hrn. von Pirani⁴⁾ bei sogenannten „metallisierten“ Kohlenfäden beobachtet; aus Eisessig-Kollodium bereitete, über 2500° zweimal karbonisierte aschefreie und sehr dichte Fäden zeigten schließlich den niedrigsten spezifischen Widerstand und einen kleinen positiven Temperaturkoeffizient $+0,00007$, der freilich von obigem 35 fach übertroffen wird. Offenbar ergibt sich hieraus die Möglichkeit, Präparate zu erhalten, deren Temperaturkoeffizient verschwindend klein ist und die zu Meßwiderständen geeignet erscheinen.⁵⁾

Was den Einfluß der Magnetisierung beim Graphit betrifft, so fand Hr. Patterson (l. c.), daß der Widerstand eines Glühlampenfadens in einem Querfelde von 25 kgs um 0,027 Proz. zunahm. Hr. Laws⁶⁾ hat sodann den Effekt bei Glühlampen-

1) J. Koenigsberger u. O. Reichenheim, *Physik. Zeitschr.* 7. p. 575. 1906.

2) J. Clay, *Inaug.-Diss.* Leiden 1908.

3) Vgl. *Handb. d. Phys.* 4. p. 380. 1905; G. Wiedemann, *Elektrizität* 1. p. 539. 1882.

4) Unveröffentlichte Privatmitteilung von Hrn. Dr. M. v. Pirani an Hrn. Prof. J. Koenigsberger, welche dieser mir zu überlassen die Güte hatte.

5) Nach Erscheinen meiner ersten Mitteilung, *Versl. Kon. Akad. Wet. Amst.* 21. p. 221. 1912, wurde von Hrn. H. Kost, *Physik. Zeitschr.* 13. p. 896. 1912, ebenfalls darauf hingewiesen.

6) S. C. Laws, *Phil. Mag.* (6) 19. p. 694. 1910, untersuchte u. a. Graphit von der Morgan Crucible Co., London.

fäden, Bleistiften und Graphit untersucht, ohne ihn besonders groß zu finden. Bei Zimmertemperatur erwies sich die Widerstandszunahme des Graphits in einem Querfelde von 11 kgs als nur etwa 1 Proz. des feldfreien Widerstandes, während in flüssiger Luft der Einfluß dreifach vergrößert erschien. Innerhalb dieses kleinen Feldbereichs wurde die Widerstandszunahme proportional dem Feldquadrato gefunden und zwischen -186° und $+18^{\circ}$ umgekehrt proportional der absoluten Temperatur. Im folgenden wird sich herausstellen, daß diese Resultate mit den für meine besten Graphitpräparate erhaltenen nicht im Einklang stehen.

Was den Widerstandseffekt in kristallisiertem Wismut anbelangt, so fand Hr. v. Everdingen¹⁾, daß der feldfreie Widerstand sich zunächst durch ein Leitfähigkeitsellipsoid darstellen läßt, dessen Rotationsachse sich zu den senkrechten Achsen verhält wie $\sqrt{3}:\sqrt{5}$. Ist die Kristallachse dem Felde gleichgerichtet, so ergibt sich wieder ein Rotationsellipsoid mit wenig verändertem Achsenverhältnis. Steht dagegen die Kristallachse senkrecht zum Felde, so handelt es sich um ein Ellipsoid mit drei verschiedenen Achsen in stark veränderten Verhältnissen; ähnlich verhält es sich bei geneigter Feldrichtung, wobei dann das Superpositionsprinzip gilt.

Die Beziehung zwischen dem Quer- und dem Längseffekt hatte bereits Hr. Lenard²⁾ an einem zink- und eisenhaltigen „Fädchen“ aus Preßwismut verfolgt; freilich wurde ausschließlich dessen Wechselstromwiderstand bei verschiedenen Winkeln ψ zwischen Fädchen (= Meßstromrichtung) und Feldrichtung ermittelt und dargestellt durch die übrigens rein empirische Gleichung:

$$\frac{R' - R}{R} = A + B \sin^2 \psi - C \sin^2 2 \psi \cos 2 \psi.$$

Der Einfluß von Temperatur und Quermagnetisierung auf den Gleichstromwiderstand des reinen diamagnetischen Elektrolytwismuts und des ferromagnetischen „Reinnickels“ aus dem Handel wurde im hiesigen Laboratorium von Hrn. Blake ausführlich untersucht; dort ist die ausgedehnte neuere Literatur

1) E. v. Everdingen, Arch. néerl. (2) 4. p. 462. 1901.

2) Ph. Lenard, Wied. Ann. 39. p. 646. 1890.

zusammengestellt. Der Längseffekt in Nickel wurde gleichzeitig von Hrn. du Bois bearbeitet.¹⁾ Ganz neuerdings veröffentlichten die Herren Kamerlingh Onnes und Beckman²⁾ Messungen an Wismut, Kupfer, Gold und Palladium bei Temperaturen unterhalb -200° .

I. Versuchsanordnung.

Die am meisten gebrauchten Versuchsstifte wurden aus demselben käuflichen gemeinen Ceylongraphit I bereitet, den Hr. Morris Owen für Untersuchungen über die thermomagnetischen Eigenschaften benutzt hatte; eine chemische Analyse ergab 0,19 Proz. Eisen für eine dieser Proben. Ferner wurden folgende Sorten herangezogen:

II. Ceylongraphit vom *Comptoir minéralogique* in Genf, den ich Hrn. Prof. du Bois verdanke. Er war leicht spaltbar; da er jedoch keine regelmäßige Struktur aufwies, war seine Spaltfläche nicht genügend bestimmt.

III. Ceylongraphit aus Himbuluwa, der eine schön körnige innere Struktur zeigte und stark glänzende Flächen, welche keine Spur hinterlassen, wenn man sie über Papier reibt. Diesen verdanke ich Hrn. Prof. Grünling³⁾ in München.

IV. Graphit aus der Limberger Grube in Pargas (Finnland), welcher aus kristallisierten, in Kalkstein eingebetteten, sehr leicht parallel ihrer Oberfläche spaltbaren Blättchen besteht. Hr. Magnus Wegelius sandte mir freundlichst einige Exemplare dieser Sorte.

V. Ceylongraphit, für welchen ich Hrn. Prof. Koenigsberger in Freiburg i. B. zu Dank verpflichtet bin und der in allen Richtungen unregelmäßig spaltbar war.

VI. Graphit, der von Hrn. Dr. Reichenheim gebraucht war und mir auch durch Hrn. Prof. Koenigsberger gesandt

1) F. C. Blake, Ann. d. Phys. 28. p. 449. 1909; H. du Bois, Verh. Ned. nat. Congres 12. p. 123. Utrecht 1909. Vgl. ferner noch Edwin A. Owen, Phil. Mag. (6) 21. p. 122. 1911; C. W. Heaps, Phil. Mag. (6) 22. p. 900. 1911 und 24. p. 813. 1912.

2) H. Kamerlingh Onnes u. B. Beckman, Versl. Kon. Akad. Wet. Amst. 21. p. 263, 478, 481, 881. 1912.

3) A. Grünling, Zeitschr. f. Krist. u. Mineral. 33. p. 208. 1900.

wurde. Er war nicht regelmäßig spaltbar, obgleich man kleine augenscheinlich kristallinische Plättchen erhalten konnte.

Chemische Prüfungen auf die Anwesenheit von eisenhaltigen und anderen Verunreinigungen konnten bis jetzt nicht angestellt werden.

Zu den Untersuchungen über Graphit I erhielt ich durch sorgfältige Spaltung kurze rechteckige Stifte (Länge 7–10 mm, Breite 1–2 mm, Dicke 0,1–0,5 mm) und wählte diejenigen aus, welche dem Anschein nach die deutlichste und regelmäßigste kristallinische Struktur hatten. Es gelang bisher nur, Stifte aus basischen Spaltflächen zu schneiden; in diesen sind alle Richtungen gleichwertig; Stifte parallel der Kristallachse waren nicht herzustellen. Zur Bestimmung des Einflusses der Quermagnetisierung wurden sie im allgemeinen derart im Felde eingestellt, daß die Spaltfläche senkrecht zu den Kraftlinien, mithin die Kristallachse ihnen parallel war. Wenn die Streifen frei im Felde aufgehängt werden, nahm man eine Bewegung wahr, bis die Kristallachse sich senkrecht zu den Kraftlinien gestellt hatte, indem sie zusammenfällt mit der Richtung maximaler diamagnetischer Suszeptibilität, welche nach Hrn. Morris Owen einen Wert von -15 Millionteln erreichen kann.

Der Widerstand der Graphitstreifen wurde sowohl innerhalb wie außerhalb des Feldes nach der Potentiometermethode¹⁾ bestimmt, also direkt mit bekannten Widerständen (0,1 bis 1,0 Ohm) verglichen. Die Zuleitungen des Meßstromes und des Galvanometers wurden an die Enden des zu untersuchenden Streifens gelötet, welche zuvor elektrolytisch verkupfert worden waren. Für die Drehversuche wurden die vier Zuleitungen, welche aus vier isolierten geraden, ungefähr 30 cm langen und mit Seide zu einem ziemlich festen Bündel zusammengebundenen Kupferdrähten bestanden, in eine Metallröhre gebracht. Diese war drehbar innerhalb eines zweiten koaxialen, am Magnetgerüst befestigten Rohres und war mit Teilkreis versehen. Der Drehungswinkel wurde direkt abgelesen mittels einer festen Alhidade. Die kupfernen Zuleitungen fielen mit der Drehachse des Apparats zusammen;

1) F. Kohlrausch, Prakt. Physik. 11. Aufl. p. 442. 1910.

für die Bestimmung der Abhängigkeit des Quereffektes von der Orientierung des Graphitstreifens im Felde wurde der Streifen in solcher Weise an die Leitungen gelötet, daß seine Längsrichtung mit derjenigen der Leitungen übereinstimmte; für die Bestimmung des Längseffektes dagegen senkrecht zu dieser Lage. Die Widerstandsmessungen erfolgten mit einem Meßstrom im Graphit zwischen 0,5 und 2 Milliamp. Zur Eliminierung thermoelektrischer und anderer Nebeneffekte an den Lötstellen¹⁾ wurde der Strom sowohl in der Hauptleitung wie auch in den Galvanometerleitungen der Reihe nach kommutiert.

Da sich im Felde beträchtliche Widerstandsänderungen zeigten, war ich genötigt, zuweilen während einer Versuchsreihe die Empfindlichkeit zu regulieren; übrigens genügte diese anfangs meistens zur Beobachtung von Unterschieden von 0,0001 Ohm. Wenn ein Streifen eine Zeitlang der Wirkung magnetischer Felder oder sehr verschiedener Temperaturen ausgesetzt gewesen war, zeigten sich öfters kleine unregelmäßige Änderungen seines Widerstandes, wenn auch das Feld wieder aufgehoben oder die ursprüngliche Temperatur wieder hergestellt worden war. Diese Änderung betrug jedoch im allgemeinen weniger als 1 Proz.; dagegen fand ich keine Spur irgend einer regelmäßigen Hysterese bezüglich des Feldes oder der Temperatur. Durch die Freundlichkeit der Herren Geh. Rat Prof. Hagen und Dr. Hoffmann wurde der Widerstand eines Streifens G I. 15, welcher zu den Versuchen bei verschiedenen Temperaturen benutzt wurde, bei 18° in der Phys.-Techn. Reichsanstalt mit dem Diesselhorstschen „Kompensationsapparat“²⁾ und einem Differentialgalvanometer nachgeprüft: es wurde gute Übereinstimmung gefunden. Einige der vorbereitenden Messungen waren mit der Wheatstone'schen Brückenmethode ausgeführt worden; bei Wiederholung mit dem Potentiometerverfahren ergaben sich merklich dieselben Resultate.

Es wurde das große Modell 1911 des du Bois'schen Halbringmagnets gebraucht. Zur Erhaltung der stärksten Felder bei

1) Diese wurden von F. C. Blake l. c. p. 465 ausführlich diskutiert.

2) H. Diesselhorst, Zeitschr. f. Instrumentenk. 26. p. 173, 297. 1906; 28. p. 1, 38. 1908. Vgl. auch W. Jaeger, St. Lindeck u. H. Diesselhorst, ebenda 23. p. 33, 65. 1903.

Zimmertemperatur wurden im allgemeinen spezielle prismatische Polarmaturen (XV, Länge 12 mm, Breite 1,6 mm) angebracht. Bei einem Abstände der parallelen Stirnflächen von 0,7 mm konnte mit einem Paar Sonderpolspulen leicht ein Feld von 50 kgs erreicht werden; dies ergab sich merklich gleichförmig über eine äquatoreale Länge von 4 mm, bzw. konstant bis auf 1 Proz. über 8 mm. Zu den Beobachtungen bei niedrigen und hohen Temperaturen wurde dieselbe thermomagnetische Versuchsanordnung (XI) getroffen, wie sie schon die Herren du Bois und Wills¹⁾ bei ihren Untersuchungen seiner Zeit benutzt hatten. Der Polabstand betrug hierbei 1,5 mm, der Durchmesser der Stirnflächen 7 mm und der halbe Kegelswinkel 56°; da die Stirnflächen nicht genau parallel zu stellen waren, war hier das Feld nur ungefähr auf 1 Proz. gleichförmig. Zur Bestimmung des Quereffektes bei Zimmertemperatur wurden für schwächere Felder Polschuhe (VII, Abstand 5–10 mm) und ferner genau parallel gestellte Polspitzen (VIII, Abstand 2 mm) benutzt, so daß innerhalb des vom Graphit eingenommenen Raumes das Feld merklich gleichförmig war, wie sich aus Differentialmessungen mittels eines verschiebbaren Probespulchens von nur 1,8 mm Durchmesser ergab. Die magnetischen Felder wurden in üblicher Weise gemessen mittels Probespule und ballistischen Galvanometers. Es wurde angenommen, daß für einen vorgegebenen Strom in den Windungen des Elektromagnets die Felder bei allen verwendeten Temperaturen in genügender Annäherung gleich waren.²⁾

II. Versuche bei Zimmertemperatur (18°).

Etwa zwanzig Proben des Ceylongraphits I wurden eingehend untersucht und gaben alle sehr große Widerstandsänderungen. Die Zunahme in einem Querfelde von 20 kgs z. B. variiert zwischen 300 und 500 Proz. des feldfreien Widerstandes. Wenn man bedenkt, wie schwierig es ist,

1) H. du Bois, Zeitschr. f. Instrumentenk. 31. p. 369. Fig. 9. 1911.

2) P. Weiss u. H. Kamerlingh Onnes, Versl. Kon. Akad. Wet. Amst. 18. p. 794. 1910, fanden freilich eine Zunahme des Sättigungswertes von 2,1 Proz. bei Abkühlung von +20° bis -253°.

Graphitstreifen von bestimmter kristallinischer Struktur zu erhalten und wie leicht Verunreinigungen auftreten, so kann man sich nicht wundern über diese numerischen Schwankungen des Effekts. Die Streifen, welche die größten Widerstandsänderungen ergaben (ungefähr 5 Stück), wurden am eingehendsten untersucht. Das bekannte Verhalten des mehr oder weniger reinen Wismuts berechnete zu der Annahme, daß diese Streifen wahrscheinlich die reinsten und vielleicht auch bezüglich der Struktur die regelmäßigsten sein würden. Einige dieser Proben wurden lose eingesetzt zwischen dünnen Glimmer- oder Glasplatten. Wenn sie in Wasserglas, Kollodium oder Kanadabalsam eingebettet worden waren, welche nach einer Weile fest wurden, zeigten sie gar keine Änderung in der Größe der Widerstandszunahme im Felde, so daß letztere kaum durch Deformationen des Graphitkörpers zu erklären ist. Bei den endgültigen Versuchen wurden die Graphitstreifen mittels dünner biegsamer Litze frei aufgehängt zwischen dünnen Glimmerblättchen behufs Vermeidung jeder durch mögliche Ausdehnung oder Kontraktion hervorgerufenen Spannung. Die Gesamtdicke eines Streifens mit Zubehör betrug weniger als 0,7 mm, wodurch es ermöglicht wurde, sie in Feldern bis zu 50 kgs zu untersuchen. In Fig. 1 sind einige Isothermen bei 18° dargestellt für ein Querfeld senkrecht zur Spaltfläche; und zwar für folgende Graphitstreifen:

Signatur	Widerstand R_0
G I. 4	0,043 Ohm
G I. 10	0,080 "
G I. 11	0,016 "
G I. 12	0,043 "
G I. 15	0,032 "

Versuche, die Kurven darzustellen durch Gleichungen von der Form

$$\frac{R'}{R_0} = \frac{R}{R_0} + b \xi + c \xi^2 + \dots$$

mißlingen; ich fand indessen, daß alle bei Zimmertemperatur erhaltenen Kurven innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler gut darstellbar sind durch die Formel:

$$(1) \quad \frac{R'}{R_0} = \frac{R}{R_0} + A \xi^2.$$

Wegen der Schwierigkeit der Bestimmung aller Dimensionen der Streifen ist es leider unmöglich, ihren absoluten spezifischen Widerstand mit einiger Genauigkeit anzugeben. Aus der Gleichung (1) folgt

$$\log \frac{R' - R}{R_0} = \log A + m \log \xi,$$

welche Gleichung durch eine Gerade dargestellt werden kann, wenn A und m wirklich Konstanten sind und man $\log(R' - R)/R_0$ und $\log \xi$ als Koordinaten aufträgt.

Die zu den, auf den Kurven in Fig. 1 angegebenen Punkten gehörigen Werte von $\log(R' - R)/R_0$ und $\log \xi$ geben in der

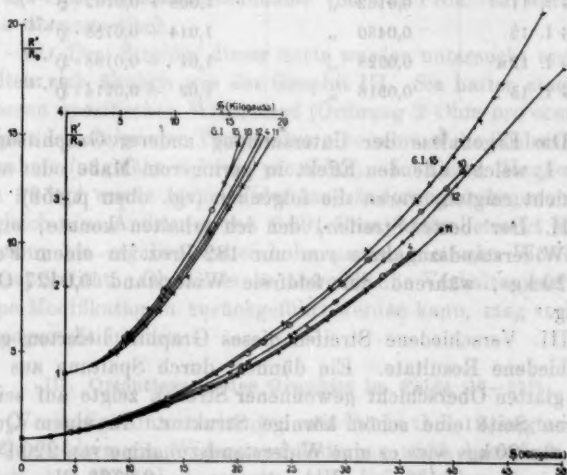


Fig. 1. Isothermen (18°). G I.

Tat angenähert gerade Linien, welche einander merklich parallel sind, woraus man schließen kann, daß m die nämliche Konstante ist für jede der untersuchten Proben Nr. 4, 10, 11, 12, 15. Wenn man Gleichung (1) auf Streifen G I. 15 anwendet, erhält man eine weniger gute Übereinstimmung als für die anderen Streifen, obgleich der Mittelwert von m derselbe ist als für diese. Die Werte von A für die verschiedenen

Streifen findet man in Tab. 1. Für alle ist $m = 1,74^{\circ}$.¹⁾ Angesichts dieses übereinstimmenden Verhaltens erscheint es unwahrscheinlich, daß Nebeneffekte an den Lötstellen eine merklche Rolle spielen, wenigstens bei Zimmertemperatur.

Tabelle 1.

Quermagnetisierung. Spaltfläche senkrecht zur Feldrichtung.
Isothermen 18°.

Signatur	R_0	$R'/R_0 = R/R_0 + A \delta^m$
G I. 4	0,0480 Ohm	$1,01 + 0,0171 \cdot \delta^{1,74^{\circ}}$
G I. 10	0,0792 „	$1,01 + 0,0205 \cdot \delta^{1,74^{\circ}}$
G I. 11	0,0162 „	$1,008 + 0,0162 \cdot \delta^{1,74^{\circ}}$
G I. 12	0,0480 „	$1,014 + 0,0188 \cdot \delta^{1,74^{\circ}}$
G I. 12a	0,0823 „	$1,01 + 0,0198 \cdot \delta^{1,74^{\circ}}$
G I. 15	0,0816 „	$1,02 + 0,0214 \cdot \delta^{1,74^{\circ}}$

Die Ergebnisse der Untersuchung anderer Graphitsorten außer I, welche alle den Effekt in geringerem Maße oder auch gar nicht zeigten, waren die folgenden (vgl. oben p. 458):

II. Der beste Streifen, den ich erhalten konnte, ergab eine Widerstandszunahme von nur 182 Proz. in einem Felde von 20 kgs, während der feldfreie Widerstand 0,0427 Ohm betrug.

III. Verschiedene Streifen dieses Graphits lieferten ganz verschiedene Resultate. Ein dünner, durch Spaltung aus der sehr glatten Oberschicht gewonnener Streifen zeigte auf seiner unteren Seite eine schön körnige Struktur. In einem Querfelde von 20 kgs wies er eine Widerstandszunahme von 220 Proz. auf bei einem feldfreien Widerstande von 0,0786 Ohm. Ein dünner von der unteren Seite des gleichen Graphitstückes gewonnener Streifen, mit sehr glatten natürlichen Flächen, ergab abweichende Resultate. Außerhalb des Feldes betrug sein Widerstand mehrere Hundert Ohm und nahm sehr stark mit steigender Temperatur ab. Im Felde konnte jedoch keine Änderung wahrgenommen werden, wobei der Streifen sich auch

¹⁾ Innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler mag der Wert des Exponenten m auch $\sqrt{3} = 1,732$ oder vielleicht auch $7/4$ sein.

im Gegensatz zu den übrigen paramagnetisch zeigte. Noch drei ähnliche Streifen wurden untersucht und ergaben dieselben abweichenden Resultate.

IV. Der untersuchte Streifen hatte einen spezifischen Widerstand von der Ordnung $1,5 \cdot 10^{-4}$ Ohm pro ccm, d. h. ebenso wie der Mittelwert für die Graphite I. In einem Quersfelde von 26 kgs ergab er eine Widerstandszunahme von 440 Proz. Der ursprüngliche Widerstand betrug 0,009 Ohm. Dieser Streifen zeigte sich diamagnetisch.

V. Der beste Streifen dieser Sorte, den ich erhalten konnte, hatte einen spezifischen Widerstand von der Ordnung $15 \cdot 10^{-4}$ Ohm pro ccm und zeigte in einem Quersfelde von 26 kgs eine Widerstandszunahme von 163 Proz. Er war ebenfalls diamagnetisch.

VI. Drei Streifen dieser Sorte wurden untersucht und verhielten sich ähnlich wie der Graphit III. Sie hatten einen viel höheren spezifischen Widerstand (Ordnung 2 Ohm pro ccm) und zeigten bei steigender Temperatur eine sehr starke Widerstandsabnahme (ungefähr 6 Proz. pro Grad). In einem Magnetfelde von 26 kgs wurde keine Widerstandsänderung wahrgenommen, obgleich eine Änderung von 0,001 Proz. hätte bemerkt werden können; sie ergaben dabei hohe paramagnetische Werte der Suszeptibilität. Ob dieses so abweichende Verhalten auf allotrope Modifikationen zurückgeführt werden kann, mag vorläufig dahingestellt bleiben.

III. Orientierung des Graphits im Felde (19–22°).

Vorläufige Untersuchungen mit Probe G I. 12 zeigten, daß in Quersfeldern die Widerstandsänderung stark beeinflußt wird durch den Winkel φ zwischen der Kristallachse \mathfrak{A} und der Feldrichtung \mathfrak{S} . So hatte z. B. in einem Quersfelde von 26 kgs die Größe $(R' - R)/R$, das Maß für den Effekt, einen Wert von über 5, wenn $\mathfrak{A} \parallel \mathfrak{S}$ und von nur 0,15, wenn $\mathfrak{A} \perp \mathfrak{S}$. Zu einer eingehenderen Untersuchung der Abhängigkeit der Widerstandsänderung von jenem Winkel wurde Probe G I. 12a (d. h. G. I. 12 verkürzt und neu verkupfert) benutzt. Sie wurde in der oben beschriebenen Weise im Felde aufgestellt, so daß sie sich um eine zur Feldrichtung senkrechte Achse drehen konnte, und zwar:

a) Mit ihrer Länge in der Richtung der Drehachse; in diesem Falle blieb der Graphitstreifen immer quer zu seiner Längsrichtung bzw. zur Meßstromrichtung magnetisiert.

b) Mit ihrer Länge senkrecht zur Drehachse; in letzterem Falle wurde der Graphit bei einer Drehung um 90° abwechselnd transversal (Spaltfläche senkrecht zum Felde) oder longitudinal, d. h. in der Meßstrom- bzw. Längsrichtung magnetisiert; auch ließen sich alle Zwischenlagen realisieren.

Bei derartigen Untersuchungen ist es notwendig, mehr als früher geschah, die Felder möglichst gleichförmig zu gestalten. Dies wurde erreicht, indem mittels des erwähnten Probespulchens die Topographie des Feldes für verschiedene Polabstände bestimmt und dieser so lange variiert wurde, bis die Gleichförmigkeit eine genügende war.¹⁾

Im Falle (a) wurden Polspitzen (VIII) mit Stirnflächen von 12 mm Durchmesser benutzt und als zweckmäßigster Abstand bei gesättigten Armaturen ca. 2 mm gefunden. Dies steht in gutem Einklang mit der erwähnten Theorie. Die Einstellung kann mit großer Genauigkeit geschehen, so daß schließlich bei parallelen Stirnflächen ein bis auf weniger als 0,1 Proz. gleichförmiges Feld erhalten wurde über einen Querdurchmesser von 8 mm. Der Widerstand des Streifens G I. 12a wurde in der früher erwähnten Weise bestimmt für verschiedene Neigungen der Kristallachse zum Felde, und zwar bei 21,8 und 35,2 kgs. Die stets positive Widerstandszunahme erreichte ein Maximum oder Minimum, wenn die Spaltfläche senkrecht zum Felde bzw. diesem parallel war. Die Resultate sind in Fig. 2 dargestellt. Die Kurven I und III gelten für eine Drehung durch 180° ; eine weitere Drehung ergibt wieder die nämlichen Werte; dabei gilt der Wert von $(R' - R)/R$ als Radiusvektor $\rho = \text{funct}(\varphi)$. So stellt der Radiusvektor den Effekt des Feldes dar, wenn der spitze Winkel zwischen diesem und der Kristallachse φ beträgt; die Radiusvektoren der Kurven I bzw. III beziehen sich auf Felder von 21,8 bzw. 35,2 kgs.

Bestimmungen der Widerstandsänderung wurden auch durchgeführt für die Maximum- und Minimumlagen; sie sind

1) Dieses Problem wurde mathematisch diskutiert von Hrn. H. du Bois, Versl. Kon. Akad. Wet. Amsterd. 21. p. 355. 1912; Verh. d. D. Physik. Ges. 14. p. 758. 1912.

in Tab. 2 in der zweiten und dritten Spalte dargestellt. Die Zahlen der zweiten Spalte entsprechen *mutatis mutandis*¹⁾ den Kurven der Fig. 1.

Im Falle (b) wurden keine Polspitzen benutzt, sondern nur Polschuhe (VII) mit einem Stirnflächendurchmesser von

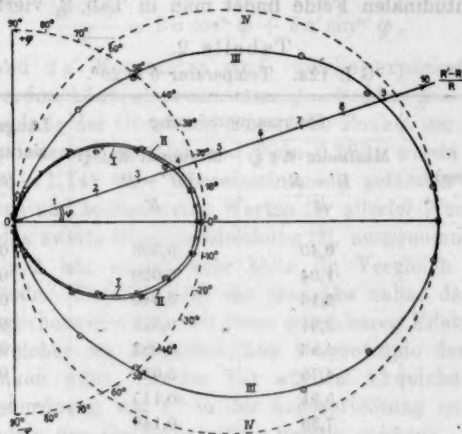


Fig. 2. Orientierungskurven.

43 mm, und zwar 8,5 mm voneinander entfernt. Bei diesem Abstand war das Feld merklich gleichförmig. Nachdem der Graphit in der sub (b) angegebenen Weise eingestellt worden war, bestimmte ich die Widerstandsänderung für eine Drehung aus der longitudinalen in die transversale Lage für ein Feld von 21,9 kgs; wenn die Drehung bis 360° fortgesetzt wurde, fand man in jedem Quadrant dieselben Werte wieder. Die Widerstandszunahme ist unabhängig von der Meßstromrichtung in bezug auf das Feld und hängt nur ab von dem spitzen Winkel zwischen der Kristallachse und der Feldrichtung. Die Resultate für eine Drehung über 180° sind in Fig. 2, Kurve II dargestellt. Es ist zu bemerken, daß diese Kurve fast zu-

1) Da die Versuche in diesem Abschnitt alle bei 19–22° angestellt wurden, kann man $(R' - R)/R$ anstatt $(R' - R)/R_0$ betrachten; beide Ausdrücke unterscheiden sich nur um den konstanten Faktor R/R_0 , welcher wenig von der Einheit abweicht.

sammenfällt mit Kurve I; wenn man den Unterschied der Felder (21,9 bzw. 21,8 kgs) berücksichtigt, kann man daraus schließen, daß innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler der Wert von $(R' - R)/R$ nur abhängt von der Neigung der Kristallachse zum Felde. Den Verlauf von $(R' - R)/R$ mit dem longitudinalen Felde findet man in Tab. 2, vierte Spalte:

Tabelle 2.

G I. 12a. Temperatur $\theta = 20^\circ$.

\mathfrak{H} (Kilogauss)	Quermagnetisierung		Längsmagnetisierung $\mathfrak{H} \perp \mathfrak{H}$
	Maximum $\mathfrak{H} \parallel \mathfrak{H}$	Minimum $\mathfrak{H} \perp \mathfrak{H}$	
	$\frac{R' - R}{R}$	$\frac{R' - R}{R}$	$\frac{R' - R}{R}$
5,7	0,40	0,008	0,010
9,8	1,04	0,020	0,020
14,9	2,16	0,040	0,040
20,3	3,91	0,070	0,075
21,9	4,56	0,083	0,082
28,2	4,75	0,092	0,092
26,2	5,91	0,115	
29,8	7,36	0,148	
34,0	9,28	0,172	
35,2	9,89	0,189	
36,4	10,50	0,194	

Die Resultate für G I. 12a im Querfelde ($\mathfrak{H} \parallel \mathfrak{H}$) genügen der empirischen Formel (1) innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler ($m = 1,74^5$, $A = 0,0198$).

In den beiden Fällen $\mathfrak{H} \perp \mathfrak{H}$, wo der Graphitstreifen entweder in der Quer- oder in der Längsrichtung magnetisiert wird, ist die Übereinstimmung keine so gute. Die gemessenen Widerstände und deren Änderungen sind dann indessen immer geringe, wodurch die Beobachtungsfehler einen weit größeren Einfluß haben. Für höhere Felder ist die Übereinstimmung übrigens besser. Wenn man annimmt, daß die Formel (1) richtig ist, liegt es auf der Hand, zu erwarten, daß für die Orientierungsversuche $(R' - R)/R$ gegeben wird durch eine Gleichung von der Form:

$$\frac{R' - R}{R} = A \mathfrak{H}^m + A' \mathfrak{H}^{m'},$$

wo \mathfrak{H}_\parallel die Komponente des Feldes \mathfrak{H} bedeutet und \mathfrak{H}_\perp diejenige senkrecht dazu; man kann dafür schreiben:

$$\frac{R' - R}{R} = A (\mathfrak{H} \cos \varphi)^m + A' (\mathfrak{H} \sin \varphi)^{m'},$$

oder, da \mathfrak{H} hierbei konstant gedacht wird, auch

$$(2) \quad \frac{R' - R}{R} = 2a \cos^m \varphi + 2a' \sin^{m'} \varphi,$$

wo $2a$ und $2a'$ Konstanten sind, welche experimentell bestimmt werden können, wenn man $\varphi = 0$ oder $\varphi = \pi/2$ setzt. Bei Anwendung der Gleichung (2) auf die Punkte der Kurve III in Fig. 2, indem $2a = 9,80$ und $2a' = 0,202$, wurde zunächst für $m' = m = 1,74^5$ gute Übereinstimmung gefunden zwischen berechneten und beobachteten Werten für allerlei Werte von φ : Nun ist das zweite Glied in Gleichung (2), ausgenommen, wenn fast $\varphi = \pi/2$ ist, immer sehr klein im Vergleich mit dem ersten Gliede. Deshalb liegt der Gedanke nahe, daß es sich dabei möglicherweise nur um einen scheinbaren Effekt handeln könnte, welcher der kristallinen Heterotropie der Streifen zu verdanken wäre. In der Tat würden Abweichungen von der Größenordnung von 1° in der Achsenrichtung an verschiedenen Stellen des Graphitstreifens bereits genügen, um solch einen scheinbaren Effekt hervorzurufen, auch mag der Strom nicht überall genau dieselbe Richtung haben. Es ist kaum möglich, mit den bis jetzt dargestellten Graphitstreifen über diesen Punkt Gewißheit zu erlangen. Wenn wir das zweite Glied vernachlässigen, erhalten wir in Polarkoordinaten die einfache Gleichung

$$(3) \quad \frac{R' - R}{R} = \varrho = 2a \cos^m \varphi.$$

Die Kurven in Fig. 2 sind mittels dieser Gleichung gezogen worden, wobei $2a = 9,80$ empirisch bestimmt war. Die angegebenen Punkte dagegen sind die experimentell bestimmten. Kurve IV ist der Kreis

$$\varrho = 2a \cos \varphi.$$

IV. Versuche bei niedrigen und höheren Temperaturen.

Hierbei wurde die Spaltfläche der Graphitstreifen immer senkrecht zum Felde gestellt. Beobachtet wurde bei den Temperaturen -179° , 0° , $+18^\circ$, $+95^\circ$ und $+179^\circ$, wobei

das Feld von 0 bis 40 kgs variierte. Die Meßmethode war die nämliche wie die bei Zimmertemperatur angewandte; bei den Bestimmungen boten sich keine Schwierigkeiten dar, da die Widerstände sich ganz stetig erwiesen. Bei niedrigen und höheren Temperaturen wurden freilich bisweilen thermoelektrische Effekte bemerkt; durch abwechselnde Kommutierung wurden diese jedoch eliminiert.¹⁾ Für die untersuchten Sorten I und IV wurde eine Zunahme des feldfreien Widerstandes mit der Temperatur gefunden, deren Koeffizient von der Größenordnung + 0,001 pro Grad war. Die feldfreie Temperaturkurve $R/R_0 = \text{Funkt.}(\theta)$ für $\mathfrak{S} = 0$ ist in Fig. 3 dargestellt für Streifen G I. 15; eine ähnliche Kurve wurde erhalten für Streifen G I. 11. Beide zeigen eine stark markierte Inflexion im Gebiete der Zimmertemperaturen. Es ist interessant, diese mit einer von den Herren Kamerlingh Onnes und Clay²⁾ erhaltenen Kurve zu vergleichen; sie bezieht sich auf Wismutspirale Nr. 301 der Firma Hartmann & Braun und erstreckt sich bis -259° , wobei in der Nähe von -200° eine schwächer ausgeprägte Inflexion auftritt; ich habe diese feldfreie Kurve in Fig. 3 dargestellt und mit *Bi* bezeichnet.

Alle Graphitstreifen der Sorte G I. zeigten ein ähnliches Verhalten, wenn auch mit erheblichen quantitativen Abweichungen, wie schon die Werte R_{18}/R_0 in Tab. 1 zeigen. Übrigens ergaben sich zuweilen Änderungen von R_{18} oder R_0 , nachdem der Graphit extremen Temperaturen ausgesetzt worden war, so daß die Sicherheit der Messungen hinter derjenigen des vorigen Abschnitts zurücksteht.

Wenn der Graphit sich zwischen den Polen des Elektromagnets befand, wurde die Temperatur während einer Reihe von Ablesungen in folgender Weise bestimmt. Zuvor wurde der Strom ermittelt, welchen man in umgekehrtem Sinne durch die Bewickelung leiten mußte, um das remanente Feld auf

1) Zufällig wurde bemerkt, daß diese thermoelektrischen Effekte, sofern sie auftraten, in den Lötstellen am Graphitstreifen, also im Felde, durch dieses beeinflußt wurden. So wurde z. B. in einem Falle der thermoelektrische Effekt durch ein Feld von 26 kgs vierfach vergrößert.

2) H. Kamerlingh Onnes u. J. Clay, Versl. Kon. Akad. Wet. Amst. 16. p. 176. 1907; vgl. auch W. Nernst u. F. A. Lindemann, Berl. Ber. p. 306. 1911.

Null zurückzuführen. Dann wurde der Graphit in das Feld gebracht und zur Temperaturmessung dieser Gegenstrom durchgeleitet und also der feldfreie Widerstand gemessen. Die Temperatur des Graphits wurde dann der Temperaturkurve ($\mathfrak{H} = 0$) der Fig. 3 entnommen. Wegen der Schwierigkeit, das

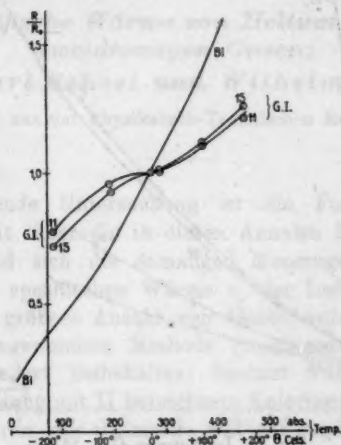


Fig. 3. Feldfreie Widerstandskurven. G. I.

remanente Feld genau aufzuheben ohne ein Feld in entgegengesetzter Richtung hervorzurufen und wegen der geringen Änderung des Widerstandes mit der Temperatur ist diese Methode kaum größerer Genauigkeit fähig. Die Isothermen wurden bestimmt für G. I. 11 und G. I. 15. Abgesehen vom Unterschied in der Größe der betreffenden Widerstandsänderungen wurden ähnliche Resultate gefunden. Für G. I. 15 sind die Isothermen bei Quermagnetisierung dargestellt in Fig. 4, woraus die sogenannten Isopeden (\mathfrak{H} konstant) leicht hergeleitet werden können. Wie ersichtlich, ist die Widerstandszunahme viel größer bei niedrigen Temperaturen, derart, daß ihr fast hundertfacher Wert in der Isotherme -179° in verkleinertem Ordinatenmaßstab dargestellt werden mußte.

Die niedrigeren Isothermen können nicht durch eine Gleichung von der Form (1) dargestellt werden; bei höheren Temperaturen scheint dies wohl der Fall zu sein, obgleich genauere

Messungen erwünscht wären. Leider konnte ich infolge äußerer Umstände die Messungen bei verschiedenen Temperaturen nicht wiederholen und kontrollieren, so daß dieser letzte Abschnitt kaum als ganz abgeschlossen gelten kann.

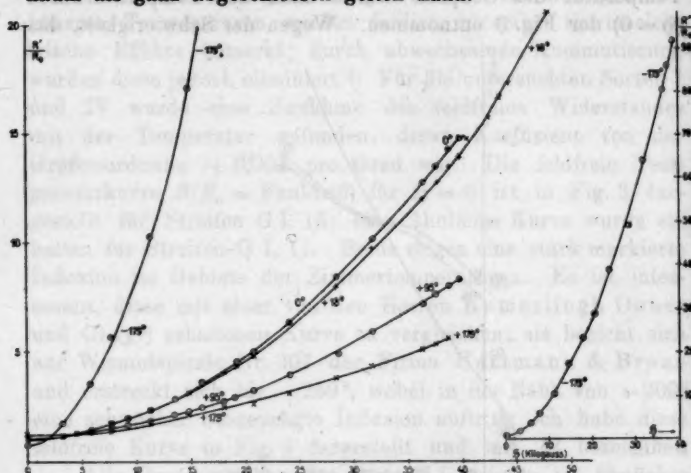


Fig. 4. Isothermen G L 15.

Was die praktische Anwendung des von mir gefundenen großen Effektes beim Graphit zur Feldmessung anbetrifft, so dürften leider die nicht genügend bestimmte Struktur und die geringe Festigkeit erhebliche Schwierigkeiten bilden; auch ist der Widerstand eines Stiftes viel geringer als derjenige einer Wismutspirale. Der Hauptnachteil der letzteren liegt in der Umständlichkeit der Temperaturkorrektur bei den sich gegenseitig schneidenden Isothermen; dieser haftet jedoch dem Graphit ebenso an, wie ein Blick auf Fig. 4 zeigt.

Zum Schluß möchte ich Hrn. Prof. H. du Bois meinen Dank aussprechen für seine Ratschläge und kritischen Bemerkungen und für sein Entgegenkommen, mir den großen Halbringmagnet zu überlassen. Auch Hrn. Dr. W. J. de Haas verdanke ich manchen wertvollen Wink.

(Eingegangen 3. Januar 1913.)

4. Die spezifische Wärme von Helium und einigen zweiatomigen Gasen;

von Karl Scheel und Wilhelm Heuse.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Die folgende Untersuchung ist die Fortsetzung einer früheren Arbeit, über die in diesen Annalen bereits berichtet ist.¹⁾ Während sich die damaligen Messungen auf die Bestimmung der spezifischen Wärme c_p der Luft beschränkten, ist jetzt eine größere Anzahl von Gasen untersucht worden. Die früher angewendete Methode (continuous flow method) wurde unverändert beibehalten; benutzt wurde das in der früheren Mitteilung mit II bezeichnete Kalorimeter, die Messung der Temperaturen, der Gasmenge und der zugeführten Energie erfolgte genau wie früher.

Wesentlich geändert wurde nur die Führung des Gasstromes, was dadurch bedingt war, daß auch seltene und giftige Gase untersucht werden sollten. Die früher offene Zirkulation wurde jetzt zu einer geschlossenen ausgebildet, die nur etwa 5 Liter des zu untersuchenden Gases benötigte. Mit der geschlossenen Zirkulation wurden ferner einige Versuche mit atmosphärischer Luft ausgeführt, die bei Zimmer-temperatur einen vollkommenen Anschluß an unsere früheren Messungen lieferten; bei tiefer Temperatur gelang noch eine Verbesserung unserer früher mitgeteilten Zahlen, weil die Trocknung der Luft (vgl. l. c. p. 83) in geschlossener Zirkulation in noch weiter gehendem Maße als früher möglich war. In gleicher Weise wurden auch die Messungen an chemisch dargestelltem und gereinigtem Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff ausgeführt, nachdem Vorversuche dargetan hatten, daß

1) K. Scheel u. W. Heuse, Ann. d. Phys. 37. p. 79—95. 1912.

die Verwendung der in Stahlflaschen käuflichen Gase in offener Zirkulation wegen der diesen Gasen anhaftenden, leicht kondensierbaren Beimengungen nur zu minderwertigen Resultaten führte.

1. Die geschlossene Gaszirkulation.

Die Gaszirkulation (Fig. 1) wurde durch eine Quecksilberpumpe bewerkstelligt. Die Pumpe besteht aus zwei in

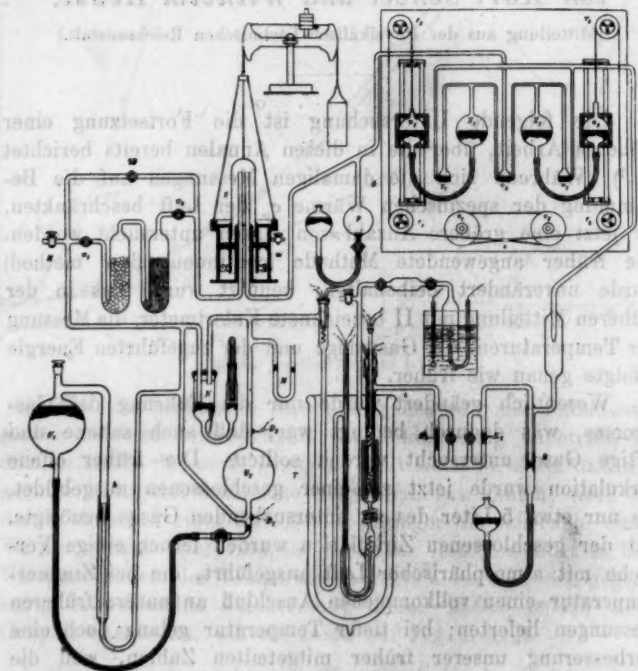


Fig. 1.

gleicher Höhe angeordneten Glaskugeln Z_1 und Z_2 , welche durch auf- und niederbewegte Niveaueugeln n_1 und n_2 abwechselnd mit Quecksilber gefüllt und entleert werden konnten. Sinkt beispielsweise die Niveaueugel n_1 , so wird in die Kugel Z_1 durch ein Quecksilberventil v_1 Gas angesaugt, das beim Steigen

der Niveaokugel n_1 durch das Quecksilberventil v_3 weiter getrieben wird. Die abwechselnde Auf- und Abwärtsbewegung der Niveaokugeln n_1 und n_2 wird durch ein Drahtseil d vermittelt, das über vier Leitrollen r_1, r_2, r_3, r_4 geführt und bei s mit einer über zwei Zahnräder a_1, a_2 gelegten Kette ohne Ende verbunden ist. Das Zahnrad a_2 wird durch einen Motor in dauernder gleichmäßiger Bewegung gehalten. Eine volle Periode des Pumpsystems dauert etwa 6 Sek.

Die Stärke des Gasstromes hängt einerseits von dem Strömungswiderstand im ganzen Röhrensystem ab, der im wesentlichen durch die Dimensionen der verschiedenen und verschiedenen kombinierbaren Kapillaren K_1 und K_2 gegeben ist. Andererseits ist die Stärke des Gasstromes durch das Druckgefälle zwischen zwei beliebigen Punkten der Zirkulation bedingt. Die Stärke des Gasstromes wird konstant, wenn die Drucke an den beiden Punkten selbst konstant gehalten werden. Diese beiden Punkte sind auf der Saugseite des Pumpwerkes der Regulator R , dessen Wirkungsweise bereits früher beschrieben ist (l. c. p. 83), auf der Druckseite ein Pufferraum p , der mit einer ausbalancierten, auf Quecksilber schwimmenden, leicht beweglichen Gasglocke g in Verbindung steht.

Die Menge des in der Sekunde durch das Kalorimeter gehenden Gases wurde ähnlich wie früher (l. c. p. 85) in der Weise bestimmt, daß an Stelle des aus der Zirkulation nachtretenden Gases Gas aus dem Gefäße bekannten Volumens U_2 unter sonst gleichbleibenden Verhältnissen durch das Kalorimeter getrieben wurde. Das aus der Zirkulation nachtretende Gas wurde während dieser Zeit von der sich langsam von Quecksilber entleerenden hochgestellten Kugel U_1 aufgenommen. Das obere Ende der Niveaokugel U_1 ist zu diesem Zwecke durch einen in Quecksilber beweglichen Auszug λ mit der Zirkulation verbunden, welcher die nötigen Höhenänderungen der Niveaokugel U_1 zuläßt.

Die Füllung des Systems mit dem Versuchsgas geschah über den Hahn k , nachdem das System zuvor über den gleichen Weg hoch evakuiert war. Besondere Vorkehrungen für den Füllprozeß waren nur insofern zu treffen, als die Glocke g auf den Rand des Quecksilberbehälters luftdicht aufgesetzt

werden mußte. Während des Füllens mußte dann der Druck im äußeren Quecksilberbehälter durch den Hahn *m* dem Druck in der Glocke angepaßt werden.

Die Zirkulation des Gases erfolgte in der Regel durch den Hahn *w* hindurch; um das Gas noch innerhalb der Zirkulation von Verunreinigungen befreien zu können, war vorgesehen, das Gas über den Nebenweg *w*₁ und *w*₂ zirkulieren zu lassen, in den Absorptionsgefäße eingeschaltet waren.

2. Darstellung der Gase.

Helium. Zur Bereitung des Heliums wurde uns von der Deutschen Gasglühlichtaktiengesellschaft (Auergesellschaft) eine größere Menge Thorianit in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt. Das Material wurde gepulvert und in einem Stahlrohr auf Rotglut erhitzt. Das entweichende Gas wurde zunächst mittels Schwefelsäure von der in großer Menge mitgeführten Feuchtigkeit, dann durch Überleiten über glühendes Kupferoxyd von etwa in größerer Menge vorhandenem Wasserstoff, endlich durch Leiten über Kokosnußkohle in flüssiger Luft von sonstigen Verunreinigungen befreit. Einem letzten Reinigungsprozeß wurde das Gas in der Zirkulation selbst unterworfen. Zu diesem Zweck war in den Nebenweg der Zirkulation ein Rohr mit frisch ausgeglühter und entgaster Kokosnußkohle in flüssiger Luft und ein Rohr mit geraspelttem Kupfer gleichfalls in flüssiger Luft eingeschaltet. Nur mit Hilfe des Kupferrohres war es möglich, die letzten Spuren von Feuchtigkeit zu entfernen, und auch das nur, wenn man das Gas vor Beginn des Versuches mehrere Stunden über den Nebenweg zirkulieren ließ. Spektralanalytische Untersuchungen des zur Messung benutzten Heliums ließen dann, abgesehen von dem unvermeidlichen Quecksilberdampf, keine Spuren von Verunreinigungen mehr erkennen. Es wurden zwei verschiedene Heliumfüllungen (August und Oktober; vgl. Tab. 1) untersucht.

Wasserstoff wurde elektrolytisch dargestellt und nach Überleiten über Phosphorpentoxyd direkt in die Zirkulation geführt. Eine Analyse mit dem Eudiometer ließ Verunreinigungen nicht erkennen.

Sauerstoff wurde durch Erhitzen von Kaliumpermanganat im Vakuum gewonnen und über konzentrierte Kalilauge in die Apparatur geleitet.

Stickstoff. Zur Darstellung des Stickstoffs wurde Kaliumbichromat in Wasser unter Erwärmen gelöst und der Lösung alsdann Ammoniumchlorid zugesetzt. Kurz vor Gebrauch wurde Natriumnitrit zugefügt und das Ganze soweit nötig schwach erhitzt.

Kohlenoxyd. Kristallisierte Oxalsäure wurde mit dem sechsfachen Gewicht Schwefelsäure auf dem Sandbade erhitzt. Die Kohlensäure wurde durch Kalilauge entfernt.

3. Resultate.

Die Beobachtungsergebnisse sind in den folgenden Tab. 1 bis 6 mitgeteilt. Die Anordnung der Tabellen ist die gleiche wie diejenige der entsprechenden Tabellen in unserer früheren Veröffentlichung (l. c. p. 87—89). Nur glaubten wir davon absehen zu können, die zur elementaren Berechnung der Gasmenge Q erforderlichen Beobachtungsdaten (Druck, Temperatur und Zeit) einzeln aufzuführen. Die unter $c_{\text{beob.}}$ tabellierten Werte sind auch jetzt nach einer Formel (l. c. p. 92)

$$c_p = \frac{A}{Q \cdot \Delta t} \left(1 - \frac{k}{Q^2} \right)$$

berechnet. Die nach Ausgleichsverfahren gewonnenen Zahlen k und c_p sind für jede Beobachtungsserie am Fuße der Tabelle mitgeteilt.

Die Schlußwerte c_p sind endlich in die zusammenfassende Tab. 7 übertragen, und aus ihnen die in der dritten Spalte der Tabelle hinzugefügten Werte der spezifischen Wärme in kalorischem Maße durch Multiplikation mit dem Wärmeäquivalent der Wattsekunde $0,2387 \frac{\text{g-Kal.}_{15}}{\text{Watt-sec}}$ berechnet. Die nächste Spalte der Tabelle enthält dann C_p , das Produkt aus c_p im kalorischen Maße und dem Molekulargewicht, wobei die in Tab. 8 aufgeführten Molekulargewichte M zugrunde gelegt sind.

Tabelle 1.

Helium. $d_0 = 0,0001770$.

Tag 1912	Bad- temp. ° C	Q g	A Watt	Δt ° C	$\frac{A}{Q \cdot \Delta t}$	$c_{\text{beob.}}$	δ
					$\frac{\text{Watt} \cdot \text{sec}}{\text{g} \cdot \text{Grad}}$	$\frac{\text{Watt} \cdot \text{sec}}{\text{g} \cdot \text{Grad}}$	
2. 8.	19,9	0,00703 ₄	0,2023	5,319	5,39 ₂	5,26 ₀	-0 ₉
2. 8.	19,9	0,00704 ₂	0,2024	5,320	5,40 ₂	5,27 ₀	+0 ₁
2. 8.	19,9	0,00701 ₀	0,2023	5,319	5,41 ₀	5,29 ₄	+1 ₆
7. 10.	9,0	0,00700 ₂	0,1944	5,135	5,40 ₇	5,28 ₁	+0 ₃
7. 10.	9,0	0,00696 ₆	0,1944	5,159	5,40 ₉	5,28 ₂	+0 ₄
3. 8.	19,5	0,00696 ₆	0,2023	5,383	5,39 ₂	5,26 ₀	-0 ₉
3. 8.	19,5	0,00696 ₂	0,2023	5,383	5,39 ₂	5,27 ₀	-0 ₉
7. 10.	9,0	0,00696 ₄	0,1944	5,164	5,40 ₅	5,27 ₂	0
7. 10.	9,1	0,00694 ₁	0,1944	5,172	5,41 ₅	5,28 ₇	+0 ₉
5. 10.	10,1	0,00512 ₂	0,1945	6,880	5,51 ₄	5,27 ₅	-0 ₃
5. 10.	10,1	0,00512 ₁	0,1945	6,872	5,52 ₂	5,28 ₅	+1 ₀
7. 8.	18,5	0,00372 ₇	0,1566	7,290	5,76 ₂	5,29 ₁	+1 ₃
7. 8.	18,5	0,00372 ₂	0,1566	7,289	5,76 ₂	5,29 ₂	+1 ₃
7. 8.	18,5	0,00371 ₀	0,1566	7,290	5,77 ₅	5,30 ₀	+2 ₂
8. 8.	18,2	0,00301 ₂	0,0962 ₇	5,312	6,00 ₂	5,25 ₂	-2 ₀
8. 8.	18,2	0,00301 ₁	0,0962 ₂	5,309	6,00 ₁	5,25 ₁	-2 ₇

 $k = 0,0000114$. $c_p = 5,27_2$.

11. 10.	-183	0,00713 ₂	0,1927	5,092	5,30	5,20	-2
11. 10.	-183	0,00713 ₇	0,1930	5,057	5,35	5,25	+8
11. 10.	-183	0,00711 ₁	0,1930	5,045	5,38	5,28	+6
14. 8.	-183	0,00549 ₀	0,1663	5,594	5,40	5,23	+1
14. 8.	-183	0,00542 ₂	0,1663	5,728	5,32	5,15	-7
14. 8.	-183	0,00534 ₂	0,1663	5,794	5,37	5,18	-4
15. 8.	-183	0,00519 ₂	0,1663	5,929	5,40	5,20	-2
15. 8.	-183	0,00516 ₂	0,1663	5,979	5,39	5,19	-3
15. 8.	-183	0,00510 ₀	0,1663	6,001	5,42	5,22	0
22. 8.	-183	0,00500 ₁	0,1661	6,131	5,42	5,21	-1
22. 8.	-183	0,00496 ₇	0,1661	6,204	5,40	5,18	-4
22. 8.	-183	0,00496 ₀	0,1661	6,141	5,45	5,23	+1
17. 8.	-183	0,00372 ₂	0,0732 ₀	3,477	5,65	5,25	+3
17. 8.	-183	0,00371 ₇	0,0732 ₀	3,509	5,61	5,21	-1
17. 8.	-183	0,00370 ₂	0,0732 ₀	3,529	5,59	5,20	-2
20. 8.	-183	0,00360 ₀	0,0732 ₀	3,636	5,58	5,16	-6
20. 8.	-183	0,00357 ₇	0,0732 ₀	3,610	5,67	5,23	+1
20. 8.	-183	0,00354 ₂	0,0732 ₀	3,624	5,70	5,26	+4

 $k = 0,0000098$. $c_p = 5,22$.

Tabelle 2.

Wasserstoff. $d_0 = 0,00008985$.

Tag 1912	Bad- temp. ° C	Q g	A Watt	Δt ° C	$\frac{A}{Q \cdot \Delta t}$	$c_{\text{beob.}}$	δ
					Watt · sec g · Grad	Watt · sec g · Grad	
15. 4.	12,4	0,003098	0,1472	3,267	14,54	14,31	+ 5
15. 4.	12,3	0,003090	0,1472	3,267	14,58	14,35	+ 9
30. 3.	16,6	0,002969	0,1885	4,250	14,54	14,19	- 7
17. 4.	12,9	0,002690	0,1472	3,760	14,55	14,25	- 1
17. 4.	13,0	0,002689	0,1472	3,757	14,57	14,27	+ 1
17. 4.	13,0	0,002684	0,1472	3,762	14,58	14,28	+ 2
1. 4.	13,9	0,002471	0,1469	4,066	14,62	14,28	+ 2
1. 4.	13,9	0,002466	0,1469	4,065	14,65	14,29	+ 3
12. 3.	13,2	0,002399	0,1748	5,004	14,56	14,18	- 8
13. 3.	13,1	0,002398	0,1748	4,997	14,58	14,20	- 6
11. 3.	13,0	0,002397	0,1748	5,001	14,58	14,20	- 6
15. 3.	12,3	0,002394	0,1746	4,999	14,59	14,21	- 5
16. 3.	12,3	0,002393	0,1745	5,006	14,57	14,19	- 7
11. 3.	12,9	0,002392	0,1748	4,995	14,63	14,25	- 1
16. 3.	12,3	0,002392	0,1745	5,005	14,57	14,19	- 7
16. 3.	12,3	0,002388	0,1745	5,006	14,60	14,22	- 4
16. 4.	12,8	0,001945	0,0969 ₀	3,320	15,01	14,42	+ 16
20. 4.	14,2	0,001927	0,1263	4,377	14,98	14,38	+ 12
20. 4.	14,2	0,001925	0,1263	4,369	15,05	14,35	+ 9
7. 3.	15,5	0,001421	0,1330	6,056	15,45	14,32	+ 6
7. 3.	15,5	0,001413	0,1330	6,110	15,40	14,26	0
7. 3.	15,5	0,001413	0,1330	6,130	15,35	14,21	- 5
9. 3.	14,7	0,001342	0,0916 ₀	4,414	15,47	14,20	- 6
9. 3.	14,7	0,001323	0,0916 ₀	4,442	15,61	14,29	+ 3

$$k = 0,000149. \quad c_p = 14,26.$$

3. 4.	-78	0,002971	0,1464	3,646	13,52	13,27	+ 4
3. 4.	-78	0,002968	0,1457	3,620	13,56	13,31	+ 8
3. 4.	-78	0,002967	0,1467	3,587	13,79	13,53	+ 30
4. 4.	-78	0,001941	0,0963 ₀	3,667	13,53	12,94	- 29
4. 4.	-78	0,001938	0,0963 ₀	3,612	13,76	13,16	- 7
4. 4.	-78	0,001937	0,0963 ₀	3,612	13,77	13,17	- 6

$$(k = 0,000163). \quad c_p = 13,28.$$

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Tag 1912	Bad- temp. ° C	Q g	Δ Watt	Δt ° C	$\frac{\Delta}{Q \cdot \Delta t}$	$c_{\text{beob.}}$	δ
					$\frac{\text{Watt} \cdot \text{sec}}{\text{g} \cdot \text{Grad}}$	$\frac{\text{Watt} \cdot \text{sec}}{\text{g} \cdot \text{Grad}}$	
18. 4.	-183	0,002968	0,1426	4,282	11,22	10,99	- 9
18. 4.	-183	0,002967	0,1438	4,307	11,21	10,98	-10
18. 4.	-183	0,002946	0,1450	4,408	11,16	10,93	-15
2. 4.	-183	0,002504	0,0951 ₁	3,356	11,32	11,00	- 8
2. 4.	-183	0,002500	0,0951 ₁	3,356	11,34	11,02	- 6
2. 4.	-183	0,002497	0,0951 ₁	3,365	11,32	11,00	- 8
23. 3.	-183	0,002464	0,1354	4,761	11,52	11,18	+10
23. 3.	-183	0,002457	0,1354	4,780	11,53	11,19	+11
23. 3.	-183	0,002450	0,1354	4,755	11,62	11,28	+20
19. 4.	-183	0,001950	0,0784 ₁	3,452	11,65	11,11	+ 3
19. 4.	-183	0,001945	0,0783 ₁	3,423	11,76	11,22	+14
26. 3.	-183	0,001706	0,0819 ₂	4,045	11,88	11,15	+ 7
26. 3.	-183	0,001706	0,0819 ₂	4,060	11,83	11,11	+ 3
26. 3.	-183	0,001702	0,0819 ₂	4,099	11,75	11,03	- 5
27. 3.	-183	0,001259	0,0490 ₂	3,122	12,48	11,08	0
27. 3.	-183	0,001258	0,0490 ₂	3,145	12,39	11,00	- 8

$$k = 0,000178. \quad c_p = 11,08.$$

Tabelle 3.

Stickstoff. $d_0 = 0,0012507$.

2. 7.	18,0	0,0490 ₄	0,2721	5,261	1,055	1,041	- 3
26. 6.	16,3	0,0483 ₂	0,2733	5,321	1,062	1,047	+ 3
27. 6.	16,6	0,0477 ₂	0,2733	5,408	1,057	1,042	- 2
29. 6.	17,7	0,0256 ₁	0,1252	4,450	1,098	1,044	0
29. 6.	17,7	0,0256 ₂	0,1252	4,447	1,099	1,045	+ 1
27. 6.	16,8	0,0255 ₄	0,1255	4,479	1,097	1,043	- 1
28. 6.	17,3	0,0241 ₂	0,1252	4,688	1,104	1,044	0
28. 6.	17,3	0,0241 ₂	0,1252	4,692	1,103	1,043	- 1

$$k = 0,0000319. \quad c_p = 1,044.$$

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Tag 1912	Bad- temp. °C	Q g	A Watt	Δt °C	$\frac{A}{Q \cdot \Delta t}$	$c_{\text{beob.}}$	δ
					Watt-sec g-Grad	Watt-sec g-Grad	
4. 7.	-183	0,0490 ₃	0,2723	5,120	1,083	1,073	+2
4. 7.	-183	0,0487 ₆	0,2723	5,165	1,079	1,068	-3
3. 7.	-183	0,0485 ₄	0,2723	5,166	1,084	1,073	+2
4. 7.	-183	0,0485 ₂	0,2723	5,186	1,080	1,069	-2
3. 7.	-183	0,0483 ₃	0,2723	5,187	1,084	1,073	+2
3. 7.	-183	0,0481 ₀	0,2723	5,230	1,081	1,070	-1
6. 7.	-183	0,0263 ₃	0,1233	4,213	1,109	1,072	+1
6. 7.	-183	0,0262 ₇	0,1233	4,249	1,102	1,065	-6
6. 7.	-183	0,0262 ₁	0,1232	4,235	1,108	1,071	0
6. 7.	-183	0,0261 ₁	0,1232	4,242	1,110	1,072	+1
5. 7.	-183	0,0256 ₄	0,1233	4,297	1,117	1,078	+7
5. 7.	-183	0,0255 ₄	0,1233	4,325	1,114	1,074	+3
5. 7.	-183	0,0254 ₅	0,1233	4,376	1,106	1,067	-4

$$k = 0,0000231. \quad c_p = 1,071.$$

Tabelle 4.

Sauerstoff. $d_0 = 0,0014292.$

15. 5.	13,7	0,0415 ₃	0,2045	5,217	0,943 ₃	0,914 ₃	+0,
15. 5.	13,7	0,0414 ₃	0,2045	5,215	0,944 ₃	0,915 ₃	+1 ₃
13. 5.	13,6	0,0349 ₃	0,2045	6,137	0,952 ₃	0,911 ₃	-2 ₃
17. 7.	20,4	0,0284 ₃	0,1129	4,065	0,975 ₃	0,911 ₃	-2 ₃
17. 7.	20,5	0,0284 ₇	0,1129	4,061	0,976 ₃	0,912 ₃	-1 ₃
17. 7.	20,4	0,0284 ₃	0,1129	4,043	0,982 ₃	0,917 ₃	+3 ₃

$$k = 0,000053. \quad c_p = 0,913₃.$$

17. 5.	-78	0,0415 ₃	0,2036	5,320	0,920	0,900	+ 2
17. 5.	-78	0,0415 ₁	0,2036	5,277	0,930	0,909	+11
17. 5.	-78	0,0414 ₁	0,2036	5,275	0,932	0,912	+14
18. 5.	-78	0,0333 ₃	0,1251	4,132	0,908	0,876	-22
18. 5.	-78	0,0333 ₃	0,1251	4,056	0,925	0,894	- 4
18. 5.	-78	0,0331 ₃	0,1251	4,074	0,925	0,894	- 4

$$(k = 0,000037). \quad c_p = 0,898.$$

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Tag 1912	Bad- temp. ° C	Q g	A Watt	Δt ° C	$\frac{A}{Q \cdot \Delta t}$	$c_{\text{beob.}}$	δ
					Watt·sec g·Grad	Watt·sec g·Grad	
11. 7.	-183	0,0487 ₉	0,2653	5,614	0,969	0,960	+4
11. 7.	-183	0,0478 ₁	0,2639	5,708	0,967	0,958	+2
11. 7.	-183	0,0472 ₉	0,2643	5,792	0,967	0,957	+1
23. 5.	-183	0,0442 ₉	0,2025	4,767	0,961	0,950	-6
23. 5.	-183	0,0439 ₄	0,2025	4,761	0,968	0,957	+1
23. 5.	-183	0,0438 ₇	0,2025	4,772	0,967	0,956	0
23. 5.	-183	0,0438 ₈	0,2025	4,784	0,965	0,954	-2
24. 5.	-183	0,0335 ₈	0,1559	4,751	0,978	0,959	+3
24. 5.	-183	0,0335 ₄	0,1559	4,726	0,983	0,964	+8
24. 5.	-183	0,0335 ₅	0,1559	4,740	0,980	0,961	+5
24. 5.	-183	0,0335 ₀	0,1559	4,746	0,981	0,961	+5
22. 5.	-183	0,0303 ₂	0,1006	3,894	0,978	0,954	-2
22. 5.	-183	0,0301 ₃	0,1006	3,422	0,974	0,951	-5
22. 5.	-183	0,0301 ₄	0,1006	3,433	0,972	0,949	-7

$$k = 0,000021_8. \quad c_p = 0,956.$$

Tabelle 5.

Kohlensäurefreie atmosphärische Luft. $d_0 = 0,0012928$.

26. 9.	-183	0,0514 ₂	0,3060	5,701	1,044	1,038	-8
26. 9.	-183	0,0513 ₈	0,3060	5,675	1,050	1,044	-2
26. 9.	-183	0,0512 ₁	0,3060	5,678	1,052	1,046	0
27. 9.	-183	0,0572 ₈	0,3060	6,159	1,051	1,044	-2
27. 9.	-183	0,0564 ₀	0,3060	6,224	1,060	1,053	+7
27. 9.	-183	0,0560 ₁	0,3060	6,304	1,055	1,048	+2
28. 9.	-183	0,0268 ₈	0,1329	4,640	1,068	1,047	+1
28. 9.	-183	0,0268 ₉	0,1329	4,632	1,069	1,048	+2
28. 9.	-183	0,0268 ₁	0,1330	4,606	1,077	1,055	+9
28. 9.	-183	0,0268 ₀	0,1329	4,702	1,055	1,034	-12

$$k = 0,000014_4. \quad c_p = 1,046.$$

Tabelle 6.

Kohlenoxyd. $d_0 = 0,0012503$.

Tag 1912	Bad- temp. °C	Q g	A Watt	Δt °C	$\frac{A}{Q \cdot \Delta t}$		$c_{\text{beob.}}$ δ
					Watt·sec	$c_{\text{beob.}}$	
					g·Grad	g·Grad	
30. 8.	15,0	0,0456 ₇	0,2974	6,116	1,065	1,049	+1
31. 8.	15,5	0,0456 ₈	0,2975	6,131	1,063	1,048	0
31. 8.	15,4	0,0456 ₈	0,2975	6,137	1,063	1,047	-1
31. 8.	15,5	0,0455 ₈	0,2975	6,139	1,064	1,048	0
3. 9.	15,1	0,0259 ₈	0,1720	6,059	1,095	1,046	-2
3. 9.	15,1	0,0258 ₈	0,1720	6,068	1,098	1,048	0
3. 9.	15,1	0,0258 ₈	0,1720	6,060	1,099	1,049	+1
4. 9.	15,1	0,0256 ₈	0,1521	5,410	1,098	1,047	-1
4. 9.	15,1	0,0256 ₈	0,1521	5,405	1,099	1,049	+1
4. 9.	15,1	0,0255 ₈	0,1521	5,399	1,102	1,051	+3

$$k = 0,000030, \quad c_p = 1,048.$$

7. 9.	-183	0,0518 ₈	0,3070	5,432	1,089	1,080	-4
7. 9.	-183	0,0517 ₈	0,3070	5,434	1,091	1,081	-3
5. 9.	-183	0,0481 ₀	0,3066	5,795	1,100	1,089	+5
5. 9.	-183	0,0476 ₈	0,3066	5,851	1,100	1,088	+4
5. 9.	-183	0,0473 ₈	0,3066	5,889	1,099	1,088	+4
6. 9.	-183	0,0256 ₈	0,1333	4,598	1,130	1,089	+5
6. 9.	-183	0,0256 ₈	0,1333	4,629	1,125	1,084	0
6. 9.	-183	0,0255 ₈	0,1333	4,650	1,121	1,080	-4

$$k = 0,000024, \quad c_p = 1,084.$$

Aus C_p berechnet man C_v , das Produkt aus der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen c_v und dem Molekulargewicht, sowie die für den idealen Gaszustand geltenden C_p und C_v auf Grund der thermodynamischen Beziehungen

$$C_p - C_v = T \left(\frac{dp}{dT} \right)_v \cdot \left(\frac{dv}{dT} \right)_p \quad \text{und} \quad \left(\frac{dC_p}{dp} \right)_T = -T \left(\frac{d^2v}{dT^2} \right)_p$$

in Verbindung mit der von Berthelot aufgestellten Zustandsgleichung¹⁾

$$pv = RT + \left(b - \frac{a}{RT^2} \right) p,$$

1) D. Berthelot, Trav. et Mém. du Bur. intern. des Poids et Mes. 13. p. 46. 1907.

Tabelle 7.

Temp.	c_p Watt·sec g·Grad	c_p g·Kal ₁₅ g·Grad	C_p	C_v	C_{p_0}	C_{v_0}	α	α_0
Helium.								
+ 18	5,27 ₈	1,260	4,993	3,008	4,993	3,008	1,660	1,660
- 180	5,22	2,24 ₅	4,984	2,949	4,984	2,949	1,673	1,673
Wasserstoff.								
+ 16	14,36	3,403	6,860	4,875	6,860	4,875	1,407	1,407
- 76	13,23	3,157	6,865	4,879	6,864	4,879	1,453	1,453
- 181	11,08	2,644	5,390	3,398	5,390	3,395	1,597	1,595
Stickstoff.								
+ 20	1,044	0,249 ₂	6,983	4,989	6,969	4,984	1,400	1,398
- 181	1,071	0,255 ₈	7,162	4,879	6,718	4,733	1,468	1,419
Sauerstoff.								
+ 20	0,914	0,218 ₂	6,98 ₂	4,98 ₂	6,97 ₆	4,98 ₆	1,399	1,398
- 76	0,898	0,214	6,86	4,84	6,81	4,83	1,416	1,411
- 181	0,956	0,228	7,30	5,04	6,90	4,91	1,447	1,404
Atmosphärische Luft (kohlenäurefrei).								
+ 20	1,008 ¹⁾	0,240 ₈	6,985	4,972	6,953	4,968	1,401	1,400
- 76	1,018 ¹⁾	0,243 ₈	7,04	5,02	6,99	5,01	1,401	1,396
- 181	1,046	0,249 ₈	7,23	4,99	6,85	4,86	1,450	1,408
Kohlenoxyd.								
+ 18	1,048	0,250 ₂	7,006	5,011	6,991	5,006	1,398	1,396
- 180	1,084	0,258 ₇	7,244	4,922	6,743	4,758	1,472	1,417

wo $R = 1,985$ die Gaskonstante,

$$b = \frac{v_2}{4}, \quad a = \frac{27}{64} R^2 \frac{T^3}{p_c};$$

1) Vgl. die frühere Veröffentlichung p. 93; die Änderung um eine Einheit der letzten Stelle ist durch eine Neubestimmung des Volumens der Kugel U , bedingt.

hierin bezeichnen v_c und T_c das kritische Volumen und die kritische Temperatur des Gases. Nennt man noch p_c den kritischen Druck, so gelten schließlich folgende Beziehungen:

$$C_p - C_v = R \left[1 + \frac{27}{32} \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 \cdot \frac{p}{p_c} \right],$$

$$C_v - C_{v_0} = \frac{27}{16} \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 \frac{p}{p_c},$$

$$C_{p_0} - C_{v_0} = R.$$

Die so berechneten Werte C_v , C_{p_0} und C_{v_0} sind in den weiteren Spalten der Tab. 7 gegeben. Hinzugefügt sind noch die Zahlen für das Verhältnis der spezifischen Wärmen

$$\alpha = \frac{C_p}{C_v}; \quad \alpha_0 = \frac{C_{p_0}}{C_{v_0}}.$$

Dabei sind für die kritischen Daten die in der folgenden Tab. 8 aufgeführten Werte angenommen.

Tabelle 8.

Gas	M	T_c Grad abs.	p_c Atm.
Helium	3,963	6	2,5
Wasserstoff	2,016	32	20
Stickstoff	28,02	124	27,5
Sauerstoff	32,00	154	58
Luft	28,95	183	39,5
Kohlenoxyd	28,00	187	38

4. Diskussion der Resultate.

A. Innere Übereinstimmung.

Die innere Übereinstimmung der Beobachtungsergebnisse ist zunächst an der Größe der übrigbleibenden Fehler δ , welche in den Tabb. 1—6 in der letzten Spalte in Einheiten der letzten Dezimale aufgeführt sind, zu erkennen. Auf Grund dieser Zahlen kann man, ebenso wie bei den früheren Messungen an Luft, die Genauigkeit der abgeleiteten c_p -Werte bei Zimmertemperatur auf ± 1 Promille bewerten. In tiefer Temperatur ist die Genauigkeit etwas geringer; der Fehler des Resultates

dürfte aber bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs ± 5 Promille nicht überschreiten.

Ein zweites Kriterium für die innere Übereinstimmung der Beobachtungsergebnisse gewinnt man, wenn man unter Berücksichtigung des Argongehaltes die spezifische Wärme der kohlenstofffreien Luft nach der Mischungsregel aus den spezifischen Wärmen von Sauerstoff und Stickstoff berechnet. Dann ergibt sich

Tabelle 9.

c_p für Luft			
bei	berechnet	beobachtet	Differenz in Promille
+ 20°	1,007	1,008	1
-180°	1,037	1,046	8

Die Übereinstimmung entspricht auch in tiefer Temperatur den oben angegebenen Fehlergrenzen.

B. Vergleichung der Resultate mit Messungen Regnaults.

Auf die Übereinstimmung unserer Messungsergebnisse an Luft bei Zimmertemperatur mit den Resultaten Swanns ist schon früher (l. c. p. 93) hingewiesen.

In unserer früheren Mitteilung haben wir auch bereits erwähnt, daß für Luft mit Regnault¹⁾ eine genügende Übereinstimmung nicht besteht. Regnault gibt (p. 108) als mittlere spezifische Wärme der kohlenstofffreien atmosphärischen Luft bei Atmosphärendruck folgende Werte an:

zwischen	-30	und	+ 10°	0,23771
„	0	„	+100	0,23741
„	0	„	+200	0,23751

Er schließt daraus, daß die spezifische Wärme der Luft sich in dem ganzen benutzten Temperaturintervall nicht ändere, und leitet als Mittelwert 0,2375 ab. Dieser Wert wäre also mit dem unsrigen bei 20° $c_p = 0,2406$ direkt vergleichbar.

1) V. Regnault, Relations des expériences 2. p. 1—331. Paris 1862.

Zu dem Regnaultschen Werte ist folgendes zu bemerken:

a) Regnault hat drei Beobachtungsreihen (I, II, III) veröffentlicht. Die beiden ersten zeigen, daß der für die spezifische

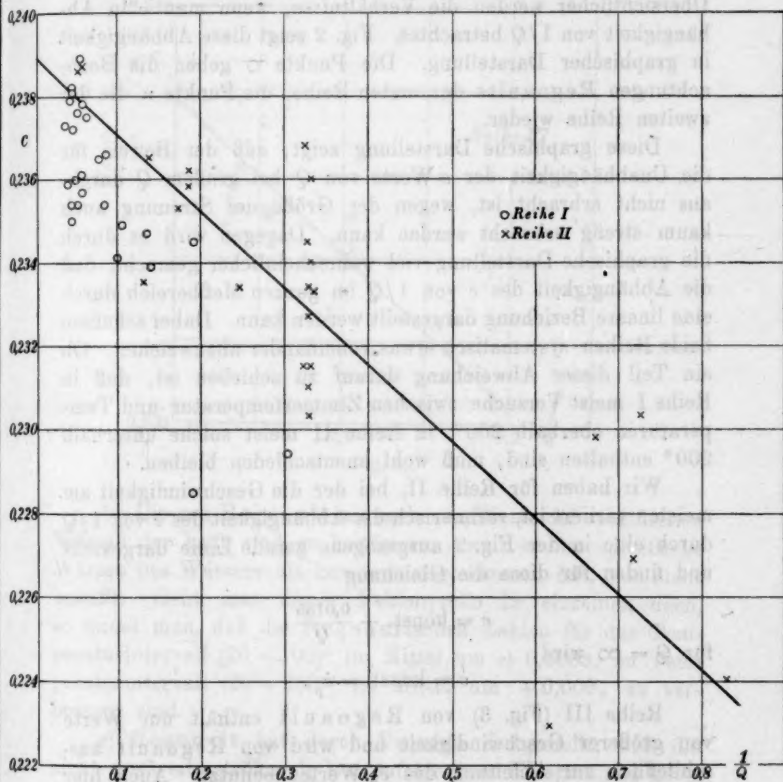


Fig. 2.

Wärme errechnete Wert (c) bei kleiner Strömungsgeschwindigkeit mit dieser wächst; indessen folgert Regnault aus seinen Versuchen, daß bei den größeren von ihm benützten Strömungsgeschwindigkeiten c von diesen unabhängig und gleich der spezifischen Wärme c_p wird.

Regnault kommt zu diesem Schluß, weil er die c -Werte in Abhängigkeit von der sein Kalorimeter in der Minute durchfließenden Gasmenge Q betrachtet, was insofern ungünstig ist, als sich c mit wachsendem Q dem Werte c_p asymptotisch nähert. Übersichtlicher werden die Verhältnisse, wenn man c in Abhängigkeit von $1/Q$ betrachtet. Fig. 2 zeigt diese Abhängigkeit in graphischer Darstellung. Die Punkte \circ geben die Beobachtungen Regnaults der ersten Reihe, die Punkte \times die der zweiten Reihe wieder.

Diese graphische Darstellung zeigt, daß der Beweis für die Unabhängigkeit der c -Werte von Q bei großem Q durchaus nicht erbracht ist, wegen der Größe der Streuung auch kaum streng erbracht werden kann. Dagegen wird es durch die graphische Darstellung viel wahrscheinlicher gemacht, daß die Abhängigkeit des c von $1/Q$ im ganzen Meßbereich durch eine lineare Beziehung dargestellt werden kann. Dabei scheinen beide Reihen systematisch etwas voneinander abzuweichen. Ob ein Teil dieser Abweichung darauf zu schieben ist, daß in Reihe I meist Versuche zwischen Zimmertemperatur und Temperaturen oberhalb 200° , in Reihe II meist solche unterhalb 200° enthalten sind, muß wohl unentschieden bleiben.

Wir haben für Reihe II, bei der die Geschwindigkeit am meisten variiert ist, rechnerisch die Abhängigkeit des c von $1/Q$ durch eine in der Fig. 2 ausgezogene gerade Linie dargestellt und finden für diese die Gleichung

$$c = \text{konst.} - \frac{0,0185}{Q},$$

für $Q = \infty$ wird

$$c = \text{konst.} = c_p.$$

Reihe III (Fig. 3) von Regnault enthält nur Werte von größerer Geschwindigkeit und wird von Regnault ausschließlich zur Ableitung des c_p -Wertes benutzt. Auch hier zeigt die graphische Darstellung der c -Werte in Abhängigkeit von $1/Q$, daß der Beweis dafür, daß c sich im Bereiche großer Q mit wachsendem Q nicht mehr ändert, durchaus nicht erbracht ist; vielmehr scheint uns das Vorhandensein einer Abhängigkeit entsprechend der eingezeichneten Geraden sehr wahrscheinlich. Da die Gasmenge im Mittel aller Versuche der Reihe III $Q = 18,2 \text{ g/Min.}$, der Mittelwert von c

0,2375 beträgt, so ergäbe sich als Korrektur für die Beobachtungen Regnaults

$$c_p - c = +0.0010.$$

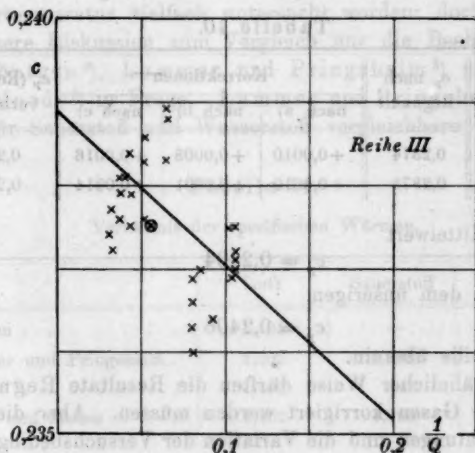


Fig. 3.

b) Die von Regnault angegebenen Werte der spezifischen Wärme der Luft sind zu korrigieren, weil er die spezifische Wärme des Wassers als konstant angenommen hat, was nicht zutrifft. Geht man dieser Fehlerquelle im einzelnen nach, so findet man, daß die Regnaultschen Zahlen für das Temperaturintervall (20 ~ 100)° im Mittel um + 0,0008, im Temperaturintervall (20 ~ 200)° im Mittel um + 0,0001 zu verbessern sind.

c) Regnault hat durch Versuche festgestellt, daß die nicht erwärmte strömende Luft infolge ihrer Entspannung unter den üblichen Versuchsbedingungen im Kalorimeter eine Temperaturerniedrigung von im Mittel 0,06° hervorrief (l. c. p. 106). Regnault bewertet scheinbar die Genauigkeit seiner Versuche nicht so hoch, daß er es für angezeigt hielte, die aus dieser Beobachtung abzuleitende Korrektur im Betrage von etwa $\frac{2}{3}$ Proz. anzubringen. Da heutzutage den Beobachtungen Regnaults im allgemeinen eine viel größere Genauigkeit zu-

gesprochen wird, muß man auch diese Korrektur berücksichtigen.

d) Auf Grund des Vorstehenden ergeben sich also für die Regnaultschen Zahlen folgende Verbesserungen.

Tabelle 10.

Temperatur- intervall	c_p nach Regnault	Korrekturen			c_p (Regnault) verbessert
		nach a)	nach b)	nach c)	
20 ~ 100°	0,2374	+0,0010	+0,0008	+0,0016	0,2408
20 ~ 200°	0,2375	+0,0010	+0,0001	+0,0014	0,2400

Der Mittelwert

$$c_p = 0,2404$$

stimmt mit dem unserigen

$$c_p = 0,2406$$

auf 1 Promille überein.

e) In ähnlicher Weise dürften die Resultate Regnaults an anderen Gasen korrigiert werden müssen. Aber die Zahl der Beobachtungen und die Variation der Versuchsbedingungen ist hier beträchtlich geringer als bei Luft, so daß eine Diskussion im einzelnen nicht möglich ist.

f) Die Versuche Regnaults sind später von E. Wiedemann¹⁾ wiederholt worden. Wiedemann arbeitet bei Luft im wesentlichen mit nur einer Strömungsgeschwindigkeit, so daß es nicht möglich ist, den von ihm angegebenen Mittelwert im obigen Sinne zu korrigieren.

C. Das Verhältnis der spezifischen Wärmen.

Es bietet ein Interesse, die aus unseren Messungen abgeleiteten Werte von α mit denen einiger anderer Beobachter zu vergleichen.

Für Helium von Zimmertemperatur haben früher gefunden

Ramsay, Collie und Travers²⁾ . . . $\alpha = 1,68$ bis $1,65$

Behn und Geiger³⁾ $\alpha = 1,63$

1) E. Wiedemann, Pogg. Ann. 157. p. 1—42. 1876.

2) W. Ramsay, J. N. Collie u. M. Travers, Journ. chem. soc. 67. p. 684. 1895.

3) U. Behn u. H. Geiger, Verh. d. D. Physik. Ges. 9. p. 657. 1907.

Beide Werte sind ebenso wie der unserige $\alpha = 1,660$ kleiner als der für starre einatomige Moleküle von der Theorie geforderte 1,667.

Von den zweiatomigen Gasen ist atmosphärische Luft bei Zimmertemperatur vielfach untersucht worden; doch kommen für unsere Diskussion zum Vergleich nur die Beobachtungen von Röntgen¹⁾, Lummer und Pringsheim²⁾ und neuerdings Moody³⁾ in Frage. Lummer und Pringsheim geben auch für Sauerstoff und Wasserstoff vergleichbare Werte an.

Tabelle 11.

Verhältnis der spezifischen Wärmen.

	Luft	Sauerstoff	Wasserstoff
Röntgen	1,405	—	—
Lummer und Pringsheim .	1,402	1,398	1,408
Moody	1,402	—	—
Scheel und Heuse . . .	1,401	1,399	1,407

Die Übereinstimmung unserer Zahlen mit denen von Lummer und Pringsheim und von Moody ist eine vollkommene. Der Wert 1,401, den Moody in seiner Veröffentlichung gibt, ist um $+0,001$ zu verbessern, weil Moody der Berechnung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen aus den beobachteten Druck- und Temperaturänderungen eine Formel zugrunde legt, die streng nur für ideale Gase gilt.

Für das Verhältnis der spezifischen Wärmen von Stickstoff in tiefen Temperaturen liegt eine Bestimmung von Valentiner⁴⁾ bei -190° vor, aus dessen Messungen für Atmosphärendruck $\alpha = 1,45$ folgt. Dieser Wert ist kleiner als der aus unseren Beobachtungen abgeleitete $\alpha = 1,468$. Es ist zu berücksichtigen, daß unser Wert mit Hilfe der Berthelotschen Zustandsgleichung berechnet wurde; benutzt man statt deren

1) W. C. Röntgen, Pogg. Ann. 148. p. 580. 1873.

2) O. Lummer u. E. Pringsheim, Wied. Ann. 64. p. 555. 1898.

3) H. W. Moody, Physik. Zeitschr. 13. p. 383—388. 1912.

4) S. Valentiner, Ann. d. Phys. 15. p. 74—106. 1904.

eine von Bestelmeyer und Valentiner¹⁾ aus eigenen Versuchen abgeleitete Zustandsgleichung, so würde aus unseren Messungen $\alpha = 1,459$ folgen. Die Differenz gegen Valentiner sinkt hierdurch auf weniger als 1 Proz.

D. Die Molekularwärme C_v .

Die spezifische Wärme bei konstantem Volumen ist in tiefer Temperatur von Eucken²⁾ an Wasserstoff bestimmt worden. Er findet in Bestätigung einer von Nernst ausgesprochenen Vermutung einen beschleunigten Abfall der Molekularwärme, der durch unsere Messungen auch quantitativ gut bestätigt wird.

Unsere Messungen zeigen auch bei Stickstoff und Kohlenoxyd einen Abfall, der, wenn man die von anderer Seite bei höheren Temperaturen gefundenen Werte berücksichtigt, ebenfalls als beschleunigter Abfall anzusprechen ist; bezüglich des Sauerstoffs möchten wir bestimmte Schlüsse nicht ziehen, weil die Messungen bei -76° wegen der Inkonstanz des Kohlen säurebades weniger zuverlässig sind; bei -181° ist der Sauerstoff bereits nahe an seinem Verflüssigungspunkt.

Charlottenburg, Januar 1913.

1) A. Bestelmeyer u. S. Valentiner, Ann. d. Phys. 15. p. 61 bis 73. 1904.

2) A. Eucken, Sitzungsber. der Berl. Akad. der Wissensch. 1912. p. 141—151.

(Eingegangen 13. Januar 1913.)

5. Über die Interferenzen keilförmiger Platten; von L. Janicki.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Die scharfen Interferenzen keilförmiger Platten.

Die an schwach keilförmigen Glasplatten entstehenden Interferenzen sind besonders von den Herren L. Sohncke und A. Wangerin¹⁾ und von Hrn. W. Feussner²⁾ theoretisch und experimentell untersucht worden. Solange aber die reflektierenden Oberflächen unversilbert gelassen worden waren, kamen wegen des schwachen Reflexionsvermögens des Glases nur zwei Strahlenbündel zur Interferenz; die Intensitätsverteilung war eine sinusförmige, so daß diese Interferenzen für spektroskopische Zwecke nicht geeignet waren. Hr. E. Gehrcke und der Verfasser³⁾ verwendeten eine halbdurchlässige Versilberung, um eine größere Anzahl vielfach reflektierter Strahlen interferieren zu lassen. Sie erhielten im durchgehenden Licht auch bei Keilplatten *scharfe* Interferenzstreifen von nicht sinusförmiger Intensitätsverteilung, die zur Auflösung feinsten Spektrallinien ausgezeichnet zu verwenden sind.⁴⁾ Diese scharfen Interferenzen entstanden, wenn das Licht im wesentlichen in der „Haupteinfallebene“ auf die Keilplatte fiel, d. h. in einer Ebene, die auf der Keilkante senkrecht stand. Es war nicht nötig, streng paralleles Licht zu verwenden; eine ausgedehnte Lichtquelle, direkt vor die Keilplatte gesetzt, gab ebenso scharfe Interferenzen, wie durch einen Kollimator parallel gemachtes Licht. Der Versuch ergab ferner, daß der Ort der

1) L. Sohncke u. A. Wangerin, Wied. Ann. 20. p. 177. 1883.

2) W. Feussner, vgl. Wiedemanns Handbuch d. Physik 2. Aufl. 6. p. 958. 1906.

3) E. Gehrcke u. L. Janicki, Ann. d. Phys. 39. p. 431. 1912.

4) L. Janicki, Ann. d. Phys. 39. p. 439. 1912.

scharfen Interferenzstreifen mit demjenigen der unscharfen, von nur zwei Strahlen gebildeten übereinstimmt.

Vor kurzem hat Hr. v. d. Pahlen¹⁾ die scharfen Interferenzen mathematisch behandelt. Er setzt paralleles Licht, das in der Haupteinfallsebene auffällt, voraus und berücksichtigt die *vielfach reflektierten* Strahlen, während sich Hrn. Feussners Rechnungen auf eine ausgedehnte Lichtquelle, *zwei* reflektierte Strahlen, beliebige Orientierung der Keilkante zur Einfallsebene des Lichtes und eine Sammellinse beziehen. Hr. v. d. Pahlen bestätigt das bereits experimentell gefundene Ergebnis²⁾ der räumlichen Koinzidenz der scharfen und unscharfen Interferenzen; seine Formeln für die Entfernung der Interferenzen von der Keilplatte sowie für den gegenseitigen Abstand der Streifen sind mit den entsprechenden von Hrn. Feussner identisch.

An unversilberten Keilplatten können die Interferenzstreifen zur Keilkante geneigt oder ihr parallel sein. An durchlässig versilberten Keilplatten, bei denen man passend im durchgehenden Lichte beobachtet, treten die scharfen Streifen nur parallel zur Keilkante auf; ihre Ebene enthält die Keilkante und bildet mit der der Lichtquelle abgewandten Oberfläche der Keilplatte einen Winkel α , der durch die v. d. Pahlensche Beziehung

$$(1) \quad \operatorname{tg} \alpha = \frac{\sin \varphi \cos^3 \varphi}{n^2 - 1 + \cos^4 \varphi}$$

gegeben ist, wo φ den Einfallswinkel und n den Brechungs-exponenten bedeutet. Die Neigung der Interferenzenebene zur Keilplatte läßt sich direkt nicht messen; qualitativ ist die Neigung der Theorie entsprechend gefunden worden.

Das Maximum von α ergibt sich mittels der Formel (1) für einen Winkel φ_m aus

$$(2) \quad \cos \varphi_m = \sqrt[3]{4(n^2 - 1)^3 + 3(n^2 - 1) - 2(n^2 - 1)}$$

als abhängig nur vom Brechungsexponenten. Das Maximum von α , welches durch (1) und (2) bestimmt wird, fällt aber nicht zusammen mit dem Maximum der Entfernung E der

1) v. d. Pahlen, Ann. d. Phys. 39. p. 1567. 1912.

2) E. Gehreke u. L. Janicki, l. c.

Interferenzen von der Keilplatte (der mittleren Länge des Lichtweges nach Austritt der Strahlen aus der Keilplatte), wie man vielleicht auf den ersten Blick annehmen könnte. Aus der Feussnerschen Formel

$$(3) \quad E = \frac{D}{\varepsilon} \frac{\sin \varphi \cos^2 \varphi}{n^2 - \sin^2 \varphi},$$

wo D die mittlere Dicke der Keilplatte und ε den Keilwinkel bedeutet, leitet sich das Maximum von E für einen Einfallswinkel φ_m' ab:

$$(4) \quad \cos \varphi_m' = \sqrt{\sqrt{\frac{9}{4}(n^2-1)^2 + 2(n^2-1)} - \frac{8}{2}(n^2-1)}.$$

Vergleicht man Gleichung (2) mit (4), so sieht man, daß φ_m nicht gleich φ_m' ist, daß also auch $\alpha_{\max.}$ nicht zu $E_{\max.}$ gehört. Dieses Ergebnis findet seine Erklärung dadurch, daß nicht der senkrechte Abstand der Mitte der Keilplatte von der Interferenzenebene, sondern die in der Richtung des einfallenden bzw. durchgehenden Strahles gesehene Entfernung der Interferenzen von der Mitte der Keilplatte beobachtet und auch durch die Formel (3) berechnet wird.

Die Konstanten der beiden von mir näher untersuchten Keilplatten waren: 1. $D = 1,77$ mm, $\varepsilon = 2'46''$; 2. $D = 1,88$ mm, $\varepsilon = 1'37''$; $n = 1,5190$ für die grüne Quecksilberlinie, die für alle Messungen benutzt worden ist. Aus den gegebenen Werten berechnet sich gemäß obigen Gleichungen

$$\varphi_m = 35^\circ 20' 27'', \quad \alpha_{\max.} = 10^\circ 10' 13''$$

und

$$\varphi_m' = 40^\circ 21' 21'', \quad \alpha_m' = 9^\circ 53'.$$

Für die erste Keilplatte ergibt sich die zum Winkel φ_m gehörige Entfernung $E = 429$ mm, die zu φ_m' gehörige Entfernung $E_{\max.} = 438$ mm. Nach den früher mitgeteilten Beobachtungen¹⁾ lag das Maximum von E bei einem Einfallswinkel von ca. 41° ; für diesen Einfallswinkel war $E = 437$ mm gemessen worden.

Die Interferenzen variablen Gangunterschiedes.

Die Theorie des Hrn. v. d. Pahlen hat das interessante Ergebnis, daß außer den bereits beschriebenen *scharfen* Streifen

1) E. Gehrcke u. L. Janicki, l. c. p. 437.

(Interferenzen erster Art) im parallelen Lichte noch *andere* möglich sind, die hier kurz Interferenzen zweiter Art genannt werden sollen. Diese neuen Interferenzen zeichnen sich vor allen bisher bekannten dadurch aus, daß die Gangunterschiede der einzelnen interferierenden Strahlenbündel *nicht konstant* sind, sondern eine arithmetische Reihe bilden. Die Interferenzen zweiter Art entstehen nach der Theorie in verschiedenen, der Ebene der Interferenzen erster Art parallelen Ebenen; die Entfernungen dieser Ebenen voneinander sind gleich und die gegenseitigen Abstände der einzelnen Streifen sind dieselben wie bei den Interferenzen erster Art. Die Entfernungen e_q der Interferenzebenen von der Keilplatte in Richtung des durchgehenden Lichtes sind gegeben durch

$$(5) \quad e_q = \frac{\lambda}{4 \varepsilon^2} \frac{\sin \alpha}{\sin \varphi \cos (\varphi - \alpha)} \cdot q,$$

wo $q = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$ ist.

Diese theoretisch gefundenen Resultate wurden experimentell geprüft. Beobachtet man im parallel gemachten, grünen Quecksilberlicht bei großer Spaltweite die scharfen Interferenzen an irgend einem Orte, der vom Einfallswinkel φ bestimmt wird, und verschiebt man allmählich das Beobachtungsmikroskop in Richtung der durchgehenden Strahlen nach der Keilplatte zu oder von ihr fort, so verschwinden zunächst die Streifen vollständig, dann treten kaum sichtbare dunkle Streifen auf hellem Grunde auf; sie verschwinden wieder und werden wieder sichtbar. Diese dunklen Streifen scheinen den Interferenzen erster Art komplementär zu sein. Das ist aber offenbar nicht der Fall. Denn verwirklicht man möglichst genau die vorausgesetzte Bedingung parallelen Lichtes dadurch, daß man einen sehr engen Spalt verwendet und ihn der Keilkante parallel stellt, so ändert sich die Erscheinung vollständig. Man sieht jetzt an einer großen Zahl von Stellen scharfe Interferenzen, deren Schärfe und Lichtstärke mit der Ordnungszahl q , d. h. mit der Entfernung von der Ebene der Interferenzen erster Art abnimmt. Jedoch sind die dieser Ebene zunächst liegenden Interferenzen noch so scharf, daß man an der Schärfe die Interferenzen variablen Gangunterschiedes nicht von denen konstanten Gangunterschiedes unter-

scheiden kann. Stellt man den engen Spalt schief zur Keil-
kante, so werden die Interferenzen zweiter Art wieder un-
deutlich.

Die Streifen haben in den verschiedenen Ebenen gleichen
Abstand voneinander, wie es die Theorie fordert. Daß die
Interferenzebenen gleiche Entfernung voneinander haben, zeigt
die Tab. I. Hier sind für zwei Einfallswinkel $\varphi = 0^\circ$ und
 $\varphi = 10^\circ$ die in der Richtung des durchgehenden Lichtes ge-
messenen Entfernungen e_q der verschiedenen Ebenen von der
Mitte der dem Beobachter zugewendeten Oberfläche der Keil-
platte 1 mitgeteilt. Die Differenzen der aufeinander folgenden
Werte von e_q ergeben $e = e_{q+1} - e_q$.

Tabelle I.

$\varphi = 0^\circ$			$\varphi = 10^\circ$		
q	e_q (mm)	e (mm)	q	e_q (mm)	e (mm)
0	0		0	74	
1	91	91	1	163	89
2	188	92	2	254	91
3	275	92	3	342	88
4	366	91	4	432	90
5	458	92	5	521	89
6	549	91	6	611	90
7	641	92	7	701	90

Die Abstände e werden mit wachsendem Einfallswinkel
kleiner. Sie wurden für verschiedene Einfallswinkel an den
beiden Keilplatten, deren Konstanten oben angegeben sind,
gemessen. In der Tab. II sind die beobachteten und nach
Gleichung (1) und (5) berechneten Werte zusammengestellt.

Tabelle II.

$\varphi =$		0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
Keilplatte I $s = 2' 46''$	e { beob.	91,6	89,5	84,6	76,6	64,6	50,1	33,5
	(mm) { ber.	91,4	89,8	85,0	76,8	65,8	50,9	33,8
Keilplatte II $s = 1' 37''$	e { beob.	267,8	263,0	251,0	223,0	194,6	154,1	103,9
	(mm) { ber.	267,5	262,9	248,8	225,0	191,2	148,2	99,1

Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist gut für die erste Keilplatte, weniger gut für die zweite Keilplatte. Bei dieser war auch früher¹⁾ eine geringe Abweichung der gemessenen Werte von den berechneten festgestellt worden. Diese Unterschiede rühren wahrscheinlich von einer nicht völligen Planheit der Oberflächen her. Dementsprechend sind die an dieser Keilplatte entstehenden Interferenzen zweiter Art nicht so scharf und zahlreich wie bei der ersten Keilplatte. So konnten z. B. für $q = 50^\circ$ mittels der zweiten Keilplatte nur sieben Interferenzebenen beobachtet werden, dagegen etwa 20 mittels der ersten Keilplatte.

Die beobachteten Interferenzen nicht konstanten Gangunterschiedes sind *reell*; sie konnten objektiv auf einem Schirme aufgefangen werden.

1) E. Gehrcke u. L. Janicki, I. c. p. 437.

(Eingegangen 4. Januar 1913.)

**6. Das Spektrum des einwertigen und
das Spektrum des zweiwertigen Heliumatomions
in den Kanalstrahlen;
von J. Stark, A. Fischer und H. Kirschbaum.**

§ 1. *Probleme.* — Wie J. J. Thomson¹⁾, E. Gehrcke und O. Reichenheim²⁾, J. Koenigsberger und J. Kutschewski³⁾ mittels der elektromagnetischen Analyse nachgewiesen haben, vermag Helium in den Kanalstrahlen positiv einwertige Atomionen zu bilden; es treten nämlich nach diesen Autoren in einem Kanalstrahlenbündel aus einem Heliumgasraum positive Kanalstrahlen auf, welche eine spez. Ladung $e/m = 2,5 \cdot 10^3$ magn. Einh. besitzen. Weiter kommen nach J. J. Thomson⁴⁾ unter den Heliumkanalstrahlen bei gewissen Drucken neben einwertigen auch positiv zweiwertige Heliumatomionen vor. Nun konnten zwar J. Koenigsberger und J. Kutschewski unter ihren Versuchsbedingungen positiv zweiwertige Heliumatomionen in den Kanalstrahlen nicht nachweisen. Gleichwohl ist an der Richtigkeit des positiven Resultates Thomsons in diesem Punkte wohl nicht zu zweifeln. Denn daß das Heliumatom nach Verlust zweier negativer Elektronen auch als positiv zweiwertiges Atomion aufzutreten vermag, ist eine Tatsache, welche an den α -Strahlen radioaktiver Substanzen festgestellt worden ist. E. Rutherford hat nämlich erstens⁵⁾ gezeigt, daß die α -Strahlen eine spez. Ladung $e/m = 5 \cdot 10^3$ magn. Einh. besitzen; zweitens⁶⁾ hat er zusammen

1) J. J. Thomson, Phil. Mag. 13. p. 561. 1907.

2) E. Gehrcke u. O. Reichenheim, Verh. d. D. Phys. Ges. 12. p. 414. 1910.

3) J. Koenigsberger u. J. Kutschewski, Heidelb. Akad. 1911. 8. Abh.

4) J. J. Thomson, Phil. Mag. 21. p. 239. 1911; Jahrb. d. Rad. u. El. 8. p. 197. 1911.

5) E. Rutherford, Physik. Zeitschr. 4. p. 235. 1901; Phil. Mag. 5. p. 177. 1903; 10. p. 163. 1905; 13. p. 110. 1907; E. Rutherford u. O. Hahn, Phil. Mag. 12. p. 348, 371. 1900.

6) E. Rutherford u. T. Royds, Phil. Mag. 17. p. 281. 1909.

mit Royds bewiesen, daß diese α -Teilchen, nachdem sie zum Stillstand gekommen sind und sich durch Anlagerung negativer Elektronen neutralisiert haben, das Spektrum des Heliums liefern.

Nach dem Vorstehenden kann es als erwiesene Tatsache gelten, daß das Heliumatom durch Abgabe eines oder zweier Elektronen ein- oder zweiwertige positive Atomionen zu bilden vermag. Nun hat der eine von uns (Stark) vor längerer Zeit die Hypothese¹⁾ aufgestellt, daß die Träger der Serienlinien positive Atomionen seien, und auf Grund einer Diskussion²⁾ von elektromagnetischen und spektralanalytischen Erfahrungen an Kanalstrahlen ergab sich, wenn vielleicht auch nicht als sicher, so doch als sehr wahrscheinlich, daß diese Hypothese der Wirklichkeit entspricht. Ist dem so, dann dürfen wir erwarten, daß verschiedenwertige Atomionen desselben Elementes auch verschiedene Spektren besitzen. In der Tat konnte der eine von uns kürzlich³⁾ zeigen, daß verschiedene Gruppen von Serienlinien mehrerer Elemente — sie wurden zunächst als Bogen- und Funkenlinien voneinander unterschieden — im Kanalstrahlenspektrum einen Unterschied in ihrem Verhalten zeigen, der am besten durch die Annahme erklärt werden kann, daß sie verschiedenwertige Atomionen als Träger haben.

Bei dieser Sachlage erhob sich von selbst das Problem, eingehend das Spektrum der Heliumkanalstrahlen daraufhin zu untersuchen, ob sich in ihm die positiv ein- und die zweiwertigen Heliumkanalstrahlen nicht in dem verschiedenen Verhalten von zwei Gruppen von Serienlinien offenbaren. Dieses Problem wird auch von der spektralanalytischen Seite her gestellt. Wie nämlich C. Runge und F. Paschen⁴⁾ gezeigt haben, lassen sich die Linien des Heliums restlos in zwei Gruppen von Serien ordnen, nämlich in eine Hauptserie, eine erste und eine zweite Nebenserie von Duplets und in eine Hauptserie und zwei Nebenserien von einfachen Linien für die Dispersion des großen Konkavgitters. Und da bei anderen Elementen,

1) J. Stark, Die Elektrizität in Gasen p. 457, J. A. Barth, Leipzig 1902.

2) J. Stark, Verh. d. D. Phys. Ges. 13. p. 405. 1911; Jahrb. d. Rad. u. El. 8. p. 231. 1911.

3) J. Stark, Physik. Zeitschr. 14. p. 102. 1913.

4) C. Runge u. F. Paschen, Berl. Ber. p. 639, 749. 1895.

z. B. bei den Alkalien, nur eine einzige derartige Seriengruppe (Hauptserie und zwei Nebenserien) damals bekannt war, so sprachen diese zwei Autoren die Vermutung aus, daß das von ihnen untersuchte Gas gemäß seinen zwei Seriengruppen aus zwei verschiedenen Elementen, dem eigentlichen Helium und dem Parhelium, bestände. Diese Vermutung hat sich nun zwar gegenüber der gasanalytischen Untersuchung des Heliums als unhaltbar erwiesen; sie mag aber nunmehr nach 18 Jahren in einem freilich etwas geänderten Sinn als berechtigt sich herausstellen, wenn sich nämlich ergibt, daß das Helium von Runge und Paschen das einwertige, ihr Parhelium das zweiwertige positive Heliumatomion ist.

Die Untersuchung des Kanalstrahlenspektrums des Heliums auf „ein- und zweiwertige Serienlinien“ bildete die Hauptaufgabe der vorliegenden Arbeit. Mit ihrer Erledigung war indes ein anderes ebenfalls wichtiges Problem verknüpft, nämlich die Untersuchung des spektralen Verhaltens der Heliumkanalstrahlen in reinem Helium im Vergleich mit dem Verhalten dieser Strahlen in Helium, dem andere Gase beigemischt sind. Einmal war eine solche Untersuchung geeignet, neues Material zur Entscheidung der Frage zu bringen, ob die Träger der Serienlinien neutrale Atome oder positive Atomionen seien. Sodann mochte sie auf Grund folgender Überlegungen einen Weg zur Lösung des Hauptproblems weisen.

Es liegt auf der Hand, daß die bewegte Intensität einer Serienlinie im Kanalstrahlenspektrum unter sonst gleichen Umständen um so größer sein wird, je größer die spez. Zahl (Zahl in der Volumeneinheit des Kanalstrahlenbündels) der Träger der Serienlinien sein wird. Wie der eine von uns vermutet¹⁾ und wie W. Wien²⁾ und J. J. Thomson³⁾ experimentell nachgewiesen haben, kommen nun in einem Kanalstrahlenbündel im allgemeinen gleichzeitig positive und neutrale Atomstrahlen vor. Sind nun die positiven Atomstrahlen die Träger der bewegten Intensität einer Serienlinie, so wird diese um so größer sich ergeben, je größer bei konstanter spez. Zahl

1) J. Stark, *Physik. Zeitschr.* 4. p. 583. 1903.

2) W. Wien, *Münch. Ber.* 7. März 1908; *Ann. d. Phys.* 27. p. 1029. 1908; 30. p. 349. 1909.

3) J. J. Thomson, *Phil. Mag.* 16. p. 557. 1908; 18. p. 821. 1909.

der gesamten positiven und neutralen Strahlen der Anteil der positiven Strahlen ist, wenigstens wenn die oben als wahrscheinlich eingeführte Voraussetzung richtig ist, daß die positiven Atomionen die Träger der Serienlinien sind. Jeder Einfluß, z. B. derjenige der Anwesenheit eines beigemischten Gases, der die Zahl der positiven Strahlen im Verhältnis zur Zahl der neutralen vergrößert, wird demnach auch die bewegte Intensität der Serienlinien vergrößern. Läßt sich ein derartiger Einfluß feststellen, so gewinnt einmal die eingeführte Hypothese über die Träger der Serienlinien eine neue experimentelle Bestätigung, sodann erhält man ein Mittel, die bewegte Intensität der Serienlinien zu vergrößern und so zum Zweck einer durch sie gewonnenen Charakteristik verschiedener Serienlinien mit kürzeren Expositionszeiten zum Ziele kommen.

Mit diesen Überlegungen sind wir vor das noch wenig erforschte Problem des Anteils der positiven Strahlen eines Elementes an der Gesamtzahl seiner Kanalstrahlen geführt. Für den Fall des Heliums lassen sich aus folgenden früheren Untersuchungen Fingerzeige zur Beurteilung der in Betracht kommenden Verhältnisse gewinnen. H. Rau¹⁾ hat bei einem ziemlich hohen Druck, bei dem noch beträchtliche Lichtemission statthat, die elektromagnetische Ablenkung der Heliumkanalstrahlen in sehr reinem Helium untersucht. Er fand erstens die Intensität des abgelenkten Bündels sehr gering, zweitens die maximale Geschwindigkeit der Heliumstrahlen etwa 8mal kleiner, als der Vergleich mit Wasserstoff und die Größe des angewandten Kathodenfalls erwarten lassen durften. Es ist nicht schwer, diese zwei Resultate Raus zu deuten.

In ionisiertem reinem Helium sind die negativen Ionen überwiegend freie negative Elektronen, die sich nicht an Atome oder Moleküle angelagert haben; dies kommt daher, daß die Heliumatome auf freie Elektronen ebensowenig wie auf die an anderen Elementen sitzenden Valenzelektronen Kräfte ausüben, welche zu einer wechselseitigen Bindung ausreichen; aus diesem Grunde kommen, wie J. Franck²⁾ nachwies, in ionisiertem reinem Argon und darum sicher auch

1) H. Rau, *Physik. Zeitschr.* 7. p. 421. 1906.

2) J. Franck, *Verh. d. D. Phys. Ges.* 12. p. 291. 1910.

in reinem Helium selbst bei Atmosphärendruck negative Elektronionen von großer Beweglichkeit vor. Wenden wir diese Eigenschaft des reinen Heliums auf die Kanalstrahlung an, so dürfen wir folgern, daß im Glimmstrom in reinem Helium sowohl in der negativen Glimmschicht, wie im ganzen Kanalstrahlenbündel zahlreiche freie negative Elektronen von großer Beweglichkeit vorhanden sind. Nun ist die Umbildung von positiven Strahlen in neutrale Strahlen durch Anlagerung negativer Elektronen proportional der spez. Zahl der freien negativen Elektronen; darum wird diese Umbildung oder Neutralisierung positiver Kanalstrahlen in reinem Helium im Vergleich mit anderen Gasen (Chlor, Sauerstoff) sehr intensiv, und somit der Anteil der positiven Strahlen an der gesamten Zahl der Kanalstrahlen sehr klein, derjenige der neutralen Strahlen sehr groß sein. Hieraus erklärt sich das Rausche Resultat, daß unter seinen Versuchsbedingungen die Intensität der abgelenkten positiven Heliumkanalstrahlen sehr klein war.

In derselben Richtung liegt die Erklärung des anderen Resultates von Rau, daß sich nämlich die maximale Ablenkung der Heliumkanalstrahlen unerwartet klein ergab. Infolge der großen spez. Zahl freier negativer Elektronen im Glimmstrom in reinem Helium erfährt nämlich der größte Teil der positiven Strahlen bereits vor der Kathode in dem Felde der Beschleunigung positiver Ladungen nach der Kathode zu Neutralisation; es durchläuft also der größte Teil der Heliumstrahlen nicht den ganzen Kathodenfall mit positiver Ladung, sondern nur einen Teil desselben; diese Strahlen können darum nicht die große Geschwindigkeit gewinnen, welche sich aus dem Durchlaufen des ganzen Kathodenfalles mit positiver Ladung ergeben würde. Werden diese Strahlen hinter der Kathode im Felde der elektromagnetischen Ablenkung wieder positiv, so zeigen sie aus jenem Grunde und auch deswegen eine kleine elektromagnetische Ablenkung, weil sie nur einen Teil des ablenkenden Feldes als positive Atomionen durchlaufen haben.

Wenden wir nun auf die Versuchsbedingungen von Rau unsere Hypothese an, daß in den Kanalstrahlen die positiven Atomionen die Träger der bewegten Intensität der Serienlinien sind, so haben wir zu folgern, daß unter diesen Bedingungen,

also in reinem Helium, die bewegte Intensität sehr gering ist. In der Tat war es Rau bei jenen Versuchen unmöglich, mit dem ihm zur Verfügung stehenden Spektrographen bei den Heliumlinien eine bewegte Intensität (Doppler-Effekt) aufzufinden.

Um sowohl eine große Geschwindigkeit positiver Kanalstrahlen wie eine Vergrößerung ihrer spez. Zahl zu gewinnen, ist es gemäß den vorstehenden Überlegungen und Folgerungen notwendig, die spez. Zahl der freien negativen Elektronen sowohl vor der Kathode wie hinter ihr im Kanalstrahlenraum zu verringern, um so die Umbildung von positiven Kanalstrahlen in neutrale zurückzudrängen. Dies kann dadurch geschehen, daß man die durch die Ionisierung freiwerdenden negativen Elektronen sofort nach ihrer Entstehung schwer beweglich macht, indem man sie an neutrale Atome oder Moleküle im Gasraum sich anlagern und so zu negativen Atom- oder Molekülionen werden läßt; durch die Verkleinerung ihrer Beweglichkeit infolge Vergrößerung der mit ihnen verkoppelten Masse verlieren nämlich die negativen Quanten die Fähigkeit, wie die freien Elektronen mit den positiven Kanalstrahlen in diejenige dynamische Wechselwirkung zu treten, welche zur Neutralisierung der positiven Strahlen führt.

Der hiermit angedeutete Weg wird uns durch folgende frühere Untersuchungen gewiesen. W. Wien¹⁾ hat gefunden, daß das Verhältnis der Zahl der positiven zu derjenigen der negativen Kanalstrahlen durch Zusatz von Sauerstoff oder Jod vergrößert, durch Zusatz von Wasserstoff oder Quecksilberdampf verkleinert wird. Ähnliche Beobachtungen machten J. Koenigsberger und K. Kilchling.²⁾ Aus ihnen folgte³⁾ bereits der eine von uns, daß durch den Zusatz eines elektronegativen Gases die spez. Zahl der positiven Strahlen im Verhältnis zu derjenigen der neutralen Strahlen und mit ihr die bewegte Intensität vergrößert wird. Und J. Franck⁴⁾ hat gezeigt, daß die Beimischung geringer Mengen elektronegativer Gase zu

1) W. Wien, Ann. d. Phys. 33. p. 871. 1910.

2) J. Koenigsberger u. K. Kilchling, Verh. d. D. Phys. Ges. 12. p. 1013. 1910.

3) J. Stark, Ann. d. Phys. 39. p. 1200. 1912.

4) J. Franck, Verh. d. D. Physik. Ges. 12. p. 613. 1910.

einem ionisierten elektropositiven Gas (Argon, Stickstoff) den Anteil der beweglichen Elektronen an der gesamten Zahl negativer Ionen sehr stark zurücktreten läßt. Es war also zu erwarten, daß in Helium, durch Beimischung eines elektronegativen Gases, z. B. von Sauerstoff oder Jod, der Anteil der positiven Heliumkanalstrahlen und damit die bewegte Intensität ihrer Serienlinien im Vergleich zu dem Fall des reinen Heliums vergrößert wird.

§ 2. *Methoden.* — Es läßt sich auf Grund der vorstehenden Überlegungen vermuten, daß die bewegte Intensität des Heliums in dessen Kanalstrahlenspektrum nur gering sein wird. Diese Vermutung wird bestätigt durch die bis jetzt vorliegenden Untersuchungen über das Kanalstrahlenspektrum des Heliums. Den ersten Versuch, den Doppler-Effekt im Kanalstrahlenspektrum des Heliums nachzuweisen, machte G. F. Hull.¹⁾ Dieser Autor verkannte²⁾ indes völlig die zuerst von dem einen von uns (Stark) beschriebene Erscheinung des gleichzeitigen Auftretens der scharfen ruhenden Serienlinien und der neben ihnen liegenden breiten bewegten Streifen und wechselte Fehler in der Bestimmung der Wellenlänge der ruhenden Linien mit einer Verschiebung gemäß dem Dopplerschen Prinzip. Nach ihm bemühte sich, wie bereits erwähnt wurde, H. Rau³⁾ vergeblich, eine bewegte Intensität im Kanalstrahlenspektrum des Heliums aufzufinden. Doch gelang es ihm⁴⁾ bald darauf mit Hilfe eines anderen Spektrographen und gleichzeitig auch E. Dorn⁵⁾, eine bewegte Intensität im Kanalstrahlenspektrum des Heliums nachzuweisen. Indes beschränkten sich diese beiden Autoren auf die Feststellung der Tatsache, daß bei einer Reihe von Heliumlinien (Dorn λ : 5876, 5016, 4922, 4713, 4472, 4388, 4121(?), 3965(?), 3889) neben den sehr intensiven ruhenden Linien eine bewegte Intensität auftritt; diese war nämlich auf ihren Spektrogrammen

1) G. F. Hull, *Astrophys. Journ.* 25. p. 12. 1907. H. Kayser übernimmt ohne Kritik die falsche Angabe Halls in sein Handbuch der Spektroskopie (5. p. 518. 1910).

2) Vgl. J. Stark, *Astrophys. Journ.* 25. p. 230. 1907.

3) H. Rau, *Diss. Würzburg* 1907; *Physik. Zeitschr.* 7. p. 421. 1906.

4) H. Rau, *Physik. Zeitschr.* 8. p. 360, 401. 1907.

5) E. Dorn, *Physik. Zeitschr.* 8. p. 589. 1907. Für die Linie λ 4472 hatte E. Dorn schon im Jahre 1906 eine bewegte Intensität aufgefunden.

trotz langer Exposition (bis zu 12 Stunden) nur gering und ließ darum keine Unterschiede in dem Verhalten verschiedener Serienlinien mit Sicherheit hervortreten. Viel Mühe und Sorgfalt verwandten dann H. Gerdien und R. Holm¹⁾ auf die Untersuchung des Spektrums der Heliumkanalstrahlen. Sie bestrebten sich, mit möglichst reinem Helium zu arbeiten, und erreichten auch, daß auf ihren Spektrogrammen nur die Heliumlinien auftraten. Trotzdem sie indes ihre Expositionen von 3 bis auf 48 Stunden ausdehnten, erhielten sie nur bei drei Heliumlinien (λ 4472, 4026 und 3888) deutlich eine bewegte Intensität neben den ruhenden Linien; für die zwei Linien λ 4472 und 3888 teilen sie auch eine graphische Beschreibung der Schwärzungsverteilung mit. Aus Mangel an Intensität konnte also auch diese Untersuchung keine Unterschiede in dem Verhalten verschiedener Serienlinien aufdecken. Endlich ist noch die Bemerkung von B. Strasser²⁾ zu erwähnen, daß die Kanalstrahlen in einer Mischung von Helium und Wasserstoff (bis zu einem Volumenverhältnis $H_2 : He = 1 : 6$) wohl die ruhenden Heliumlinien, aber ihre bewegten Intensitäten nicht in merkbarem Betrage lieferten.

Nach dem mageren Resultat dieser früheren Untersuchungen über das Spektrum der Heliumkanalstrahlen war es optimistisch, einen Fortschritt in der experimentellen Bearbeitung des Heliumproblems erzielen zu wollen, und es war klar, daß eine derartige Absicht nur dann auf Erfolg rechnen konnte, wenn die experimentelle Technik mit Überlegung und Sorgfalt auf eine möglichst große Intensität der Heliumlinien auf der photographischen Platte trotz erheblicher Dispersion berechnet wurde. Des Vergleiches halber sei gleich hier bemerkt, daß uns die Lösung dieser Aufgabe gelang. Wir erhielten nämlich bei den Heliumlinien λ 5015, 4922, 4713, 4472, 4438, 4388, 4144, 4121, 4026 und 3888 deutlich die bewegte Intensität neben den ruhenden Linien, und zwar war die Lichtstärke unserer Anordnung so groß, daß bei der Linie λ 4472 die bewegte Intensität schon nach einer Exposition von 5 Sek. Dauer neben der ruhenden Linie eben merkbar

1) H. Gerdien u. R. Holm, Ann. d. Phys. 27. p. 844. 1908.

2) B. Strasser, Ann. d. Phys. 10. p. 404. 1909.

wurde. Unter Variation der Versuchsbedingungen und der Expositionszeit gewannen wir 29 Spektrogramme, welche alle für eine oder mehrere Heliumlinien die bewegte Intensität neben den ruhenden Linien zeigen. Da die Gesichtspunkte, nach welchen wir unsere Versuchstechnik einrichteten, auch für andere Fälle von Nutzen sein können, seien sie hier etwas ausführlich dargelegt.

Spektrograph. Die erste Forderung für die Gewinnung einer großen Intensität auf der photographischen Platte ist Lichtstärke des Spektrographen. Für den Zweck der Untersuchung des Kanalstrahlenspektrums muß dieser folgende Eigenschaften haben. Seine Dispersion muß so groß sein, daß er die ruhende Intensität deutlich von der bewegten trennt; sie darf aber auch nicht zu groß sein, sonst liefert er wohl die sehr schmalen ruhenden Linien in großer Intensität, zieht aber den relativ ausgedehnten kontinuierlichen Spektralbezirk der bewegten Intensität so sehr in die Breite, daß in diesem Unterbelichtung eintritt, ein Verhältnis, das bereits an anderer Stelle¹⁾ besprochen wurde. Im Fall des Heliums war für die blauen und violetten Linien eine Dispersion von $1:18 \text{ mm}:\text{\AA}$. erforderlich. Eine Dispersion von $1:30 \text{ mm}:\text{\AA}$. bei den blaugrünen Linien ließ wohl die bewegte Intensität noch erkennen, trennte sie aber nicht mehr von den ruhenden Linien. Eine Dispersion von $1:8,5 \text{ mm}:\text{\AA}$. bei der Linie $\lambda 3888$ war bereits so groß, daß bei kleinen und mittleren Expositionszeiten die bewegte Intensität infolge von Unterbelichtung unsichtbar blieb und erst bei 8—16 Stunden Expositionszeit in mäßiger Stärke erschien.

Eine Dispersion von $1:18 \text{ mm}:\text{\AA}$. ist leicht mit einem Gitter zu erzielen. Nun mag es zwar mit einem lichtstarken Rowlandschen Konkavgitter von 1 m Radius und 8,6 cm linearer Öffnung gelingen, bei Beachtung der unten gegebenen Vorschriften die bewegte Intensität für die meisten intensiveren Heliumlinien photographisch zu erhalten. Jedenfalls aber scheiden Konkavgitter von kleinerer Öffnung und größerer Dispersion und alle anderen Spektrographen von ähnlichen Eigenschaften für die Untersuchung des Heliums aus. Hierfür kommt in

1) J. Stark, Physik. Zeitschr. 8. p. 397. 1907.

erster Linie der Lichtstärke wegen der Prismenspektrograph in Betracht. Doch muß man bei diesem den Nachteil in Kauf nehmen, daß er nur einen kleinen Teil des Spektrums in hinreichender Dispersion und Intensität zeichnet; es ist dies bei Glasoptik das Blau und Violett.

Nun ließe sich zwar für ein einziges Prisma die Dispersion im Blau auf $1:20 \text{ mm}:\text{\AA}$ durch Anwendung von Objektiven, die eine Brennweite von ungefähr 1 m haben, bringen. Indes würde dies unter Verzicht auf eine große Intensität geschehen müssen; denn wollte man bei 1 m Brennweite mit einem Öffnungsverhältnis von $1:5$ arbeiten, so wäre hierzu eine lineare Öffnung von 20 cm für die Objektiv und das Prisma erforderlich, was wenigstens für das Prisma technisch unausführbar ist. Man kann darum im Interesse der Intensität eine Brennweite von etwa 30 cm nicht gut überschreiten und andererseits im Interesse der Dispersion unter eine Brennweite von 20 cm schwer herabgehen, wenn man im Blau eine Dispersion von $1:18 \text{ mm}:\text{\AA}$ bei großer Lichtstärke gewinnen will. Zudem hat man zur Erreichung dieser Dispersion zwei Prismen hintereinander zu schalten, deren Flintglas große Dispersion mit geringer Absorption im Blau und Violett vereinigt. Die linearen Öffnungen der Prismen parallel und vor allem senkrecht zum Spalt müssen so groß sein, daß ihre Austrittspupillen den Querschnitt der Strahlenbündel zu untersuchender Wellenlängen ungeschmälert durchgehen lassen. Hieraus folgt, daß die lineare Öffnung des zweiten Prismas senkrecht zum Spalt größer sein muß als diejenige des ersten Prismas, da seine Eintrittspupille das ausgedehnte Winkelfeld der durch das erste Prisma dispergierten Wellenlängen jedenfalls im Blau und Violett voll aufzunehmen und seine Austrittspupille das weiter vergrößerte Winkelfeld voll wieder abzugeben hat.

Nach den vorstehenden Festsetzungen über die notwendigen Objektive und Prismen ist die Einstellung der Prismen von großer Wichtigkeit. Im Interesse der Schärfe der Abbildung sowohl wie um der Eintrittspupille des zweiten Prismas ein faßbares Strahlenfeld zuzuleiten, muß das Kollimatorobjektiv und das erste Prisma so gestellt werden, daß dieses Blau und Violett ungefähr im Minimum der Ablenkung durchgehen und aus seiner Austrittspupille ungeschmälert austreten läßt. Durch

sorgfältiges Probieren läßt sich mit dem Auge für das Heliumspektrum die hierfür günstigste Einstellung herausfinden; langwieriger, aber sicherer ist das Ausprobieren mit photographischen Aufnahmen. Nach Erledigung dieser Arbeit ist das zweite Prisma so hinter das erste zu stellen, daß es Blau und Violett angenähert ebenfalls im Minimum der Ablenkung durchläßt, es in seine Eintrittspupille voll aufnimmt und aus seiner Austrittspupille ungeschmälert treten läßt. Zwar die hierfür erforderliche Winkelstellung des Prismas läßt sich noch mit dem Auge durch Probieren herausfinden; indes ist es dann unerläßlich, das Prisma senkrecht zum Strahlengang parallel in eine Reihe von Stellungen zu schieben und für eine jede eine photographische Aufnahme des gelieferten Spektrums zu machen. Aus diesen Aufnahmen ist dann die lichtstärkste herauszusuchen und in der ihr zugeordneten Stellung kann man darauf dieses endgültig fixieren.

Das Kameraobjektiv ist so aufzustellen, daß es Blau und Violett voll in sich aufnimmt und in der Nähe seiner Achse auf der Platte zeichnet. Das Kamera- wie das Kollimatorobjektiv soll achromatisch arbeiten; das vor allem wichtige Kameraobjektiv muß mit Rücksicht auf die große Dispersion durch die zwei Prismen ein großes Winkelfeld rings um seine Achse scharf auszeichnen. Es sind dies Forderungen, welche die heutige Objektivtechnik zu erfüllen vermag.

Die Schwierigkeit der vorstehenden Aufstellung von Objektiven und Prismen darf man nicht unterschätzen; ihre Überwindung erfordert viel Geduld und Sorgfalt. Derselbe Apparat, der richtig eingestellt λ 4000 Å. in großer Intensität und scharfer Zeichnung liefert, kann bei oberflächlichem Arbeiten und Bevorzugung des okular lichtstarken Grüns und Gelbs eine Einstellung erhalten, bei welcher λ 4000 Å. kaum sichtbar wird. Auch darf man beim Streben nach großer Lichtstärke nicht folgenden Überlegungsfehler begehen. Für eine bestimmte Brennweite des Kameraobjektivs darf man keine Vergrößerung der Lichtstärke erwarten, wenn man das Öffnungsverhältnis vergrößert. Denn nimmt die Pupille des Kameraobjektivs einmal den Querschnitt des zu untersuchenden Strahlenbündels unmittelbar hinter dem zweiten Prisma voll auf, so ist für eine bestimmte Brennweite die maximale Inten-

sität auf der photographischen Platte erreicht; Vergrößerung des Öffnungsverhältnisses, also Vergrößerung der Objektivpupille bei konstanter Brennweite nützt dann nichts mehr, da ja dann bei dem konstant bleibenden Strahlenquerschnitt das Objektiv nicht mehr gefüllt wird. Will man, ohne Kollimatorobjektiv und Prismen zu verändern, eine größere Lichtstärke gewinnen, als sie ein voll gefülltes Kameraobjektiv von bestimmter Brennweite liefert, so bleibt einem nichts anderes übrig, als eine Verkleinerung der Dispersion in Kauf zu nehmen und zu einem Kameraobjektiv überzugehen, dessen Pupille das zu untersuchende Strahlenbündel noch voll aufnimmt, das gleiche Öffnungsverhältnis, aber eine kleinere Brennweite hat. Für dieselbe Linienbreite kann man dann nämlich die Spaltweite im umgekehrten Verhältnis zur Brennweite des Kameraobjektivs vergrößern und erhält so eine größere Lichtstärke auf der photographischen Platte unter der Voraussetzung, daß das Kollimatorobjektiv gefüllt bleibt.

Der von uns zusammengebaute Spektrograph erreichte zwar nicht ganz das vorstehende Ideal eines stark dispergierenden und möglichst lichtstarken Spektrographen, aber doch mit einer solchen Annäherung, daß er zur Lösung des aufgeworfenen Problems brauchbar wurde. Wir gingen aus von einem von Zeiss aus Mitteln der Preußischen Akademie der Wissenschaften für den einen von uns (Stark) gebauten Spektrographen. Dieser besitzt ein achromatisches Kollimatorobjektiv von 30 cm Brennweite und 1:6,5 Öffnungsverhältnis. Er besitzt weiter ein unsymmetrisches dreiteiliges Rutherfordprisma von 5 cm linearer Öffnung parallel zum Spalt; die nahezu senkrecht zur Kollimatorachse stehende Eintrittspupille hat senkrecht zum Spalt eine lineare Öffnung von 5 cm. Seine Austrittspupille besitzt dagegen nur eine Öffnung von 2,8 cm, sie läßt darum nicht das ganze, selbst auf ein Minimum gebrachte Winkelfeld der Strahlen von λ 6000 bis 3850 Å. ungeschmälert durch; wir entschlossen uns, auf einen Teil des Querschnittes der blaugrünen und gelben Strahlenbündel zu verzichten und Blau und Violett nahezu ungeschmälert austreten zu lassen. Hinter dieses Prisma setzten wir nun ein aus Mitteln der Jagorstiftung beschafftes symmetrisches dreiteiliges Rutherfordprisma von 5 cm Höhen- und 5,4 cm Seiten-

kante. Es wurde auf größte Lichtstärke im Blau und Violett in der oben angegebenen Weise eingestellt. Als Kameraobjektiv benutzten wir ein aus Mitteln der Rheinischen Gesellschaft für wissenschaftliche Forschung beschafftes Zeiss-Tessar von 21 cm Brennweite und 1:3,5 Öffnungsverhältnis. Die Spaltweite betrug 0,015 mm. Die verwendeten Trockenplatten waren Lumière- Σ -Platten, sie wurden mit Rodinal von 1:10 Verdünnung unter Bromkalizusatz entwickelt.

Um einen ungefähren Anhalt für die Lichtstärke unseres Spektrographen zu geben, sei mitgeteilt, daß er von einer mit einem kleinen Induktorium betriebenen Heliumröhre bei 5 Sek. Exposition die stärkeren Heliumlinien von λ 5015 bis 3888 Å. intensiv und außerdem noch die Linien λ 5045, 4169, 4024 Å. deutlich liefert; hierbei zeichnet er das ganze Gebiet von λ 6000 bis 3888 Å. scharf. Seine Dispersion beträgt bei λ 4922 Å. 1:30,8 mm:Å., bei λ 4713 Å. 1:22,8, bei λ 4472 Å. 1:20,2, bei λ 4388 Å. 1:18,0, bei λ 4144 Å. 1:12,2, bei λ 3888 Å. 1:8,5 mm:Å.

Kanalstrahlenröhre. Die zweite Forderung für die Gewinnung einer großen Intensität auf der photographischen Platte ist eine große Intensität der Emission der Lichtquelle in das Winkelfeld des Kollimatorobjektivs. Es ist ja in derartigen Versuchen das Kollimatorrohr coaxial mit dem Kanalstrahlenbündel aufgestellt. Die in das Kollimatorobjektiv gelangende Lichtmenge ist bei der im vorliegenden Falle sehr geringen Absorption proportional der Schichtdicke, also proportional der Länge des Kanalstrahlenbündels, soweit dies auf seiner ganzen Länge die gleiche Lichtemission für die Volumeneinheit gibt. Damit indes diese Bedingung erfüllt bleibt, darf man mit der Länge des Kanalstrahlenraumes nicht über ein gewisses Maß hinausgehen. Je nach der Stärke der Absorption oder Zerstreuung der Kanalstrahlen bei den gewählten Versuchsbedingungen hat man diese Länge zu bemessen. Wir wandten für unsere Versuchsbedingungen zwei Längen an, nämlich als Abstand von der Stirnfläche der Kathode bis zu dem Röhrenende dahinter in einer Röhre 19 cm, in einer anderen Röhre 13 cm. Von Wichtigkeit ist auch der Querschnitt des Kanalstrahlenbündels; man hat ihn so groß zu nehmen, daß der Querschnitt des Bündels an der

Stirnfläche der Kathode noch die ganze Winkelöffnung des Kollimatorobjektivs füllt. Gemäß dieser Forderung hat man den zentralen Teil der Stirnfläche der Kathode zu bemessen, der mit Öffnungen für den Durchtritt der Kanalstrahlen versehen ist. In der ersten unserer Röhren war dieser zentrale Teil ein Quadrat von 3,5 cm Kante, das mit parallelen 0,5 mm dicken Aluminiumdrähten in 1 mm weiten lichten Abständen bespannt war. In der zweiten Röhre war der zentrale Teil auf einer Kreisfläche von 2,5 cm Durchmesser mit möglichst dicht gelagerten 1 mm weiten Löchern bedeckt.

Um bei niedrigem Gasdruck den Querschnitt des Kanalstrahlenbündels bei mäßiger Stromstärke noch hinreichend groß zu erhalten, tut man gut, den Röhrenquerschnitt groß zu wählen; so betrug der Durchmesser unserer Röhren 5,5 cm. Der Abstand von Anode zu Kathode war 13 cm groß. Die Anode war wie die Kathode aus Aluminium, sie war eine Kreisscheibe von 4,5 cm Durchmesser.

Die Verbindung der Kanalstrahlenröhre mit den Apparaten zur Einführung und Reinigung von Gasen ist aus Figg. 1a, 1b zu ersehen. Auf das rechts stehende, Helium enthaltende

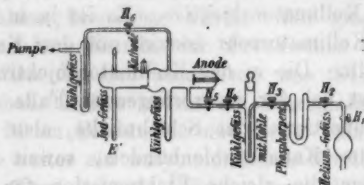


Fig. 1a.



Fig. 1b.

Gefäß folgt getrennt durch zwei Hähne (H_1 und H_2) ein Gefäß mit Phosphorperoxyd, auf dieses, getrennt durch den Hahn H_3 , ein Gefäß mit Kokosnußkohle, auf dieses in einem wechselseitigen Abstand von 7 cm zwei Hähne (H_4 und H_5), auf diese die Kanalstrahlenröhre. An diese ist die Leitung zur Pumpe angesetzt, in sie ist ein Kühlgefäß und hinter diesem eine in der Figur nicht gezeichnete Röhre mit Phosphorperoxyd eingeschaltet. An die Kanalstrahlenröhre ist zwischen Kathode und Anode ein 1 cm weites Rohr angesetzt, das in eine Dewarflasche

zur Kühlung getaucht werden kann. Hinter der Kathode ist ein 4 mm weites als Jodgefäß bezeichnetes Rohr angesetzt, das für den Zweck der Einführung von Joddämpfen durch ein darüberstehendes Gefäß mit festem Jod zum Teil gefüllt und zur Regulierung des Dampfdruckes ebenfalls in eine Dewarflasche mit einem Kältebad getaucht werden kann. Bevor in die zweite von uns untersuchte Röhre Jod gebracht wurde, wurde sie zur Untersuchung des Einflusses einer Beimischung von Sauerstoff zu Helium auf dessen Spektrum mit dem in Fig. 1 b gezeichneten Apparat verbunden, indem das Jodgefäß bei E' geöffnet und daran dieser Apparat mit dem Röhrende E angeschmolzen wurde. Er stand bei O_2 mit einer Sauerstoffbombe in Verbindung; aus dieser wurde erst Sauerstoff in den kapillaren Raum zwischen H_7 und H_8 eingelassen; nach Schließung von H_7 wurde durch Öffnung von H_8 der eingelassene Sauerstoff auf ein sehr viel größeres Volumen (300 cm^3) in dem kugelförmigen Gefäß zwischen H_8 und H_9 gebracht; indem erst H_9 geöffnet, dann geschlossen, dann H_{10} nach der Kanalstrahlenröhre zu geöffnet wurde, konnten aus dem Sauerstoffvorrat von niedrigem Druck bequem und sicher kleine Dosen von Sauerstoff zu der Heliumfüllung in der Kanalstrahlenröhre gegeben werden.

Die Füllung der Röhre mit Helium geschah in folgender Weise. Zuerst wurden sämtliche Hähne bis auf H_1 geöffnet, dann wurde das Röhrensystem evakuiert, dann wurde unter fortgesetztem Pumpen und Stromdurchgang das Gefäß mit der Kokosnußkohle so lange stark erhitzt, bis es keine Gase mehr abgab; dann wurde H_4 , H_5 , H_6 geschlossen, H_7 offen gelassen und H_1 vorsichtig ein wenig geöffnet, so daß Helium aus dem Vorratsgefäß in das Phosphorpentoxydgefäß übertreten konnte, dann wieder geschlossen. Nach einiger Zeit wurde Helium durch Öffnen von H_3 in das Gefäß mit Kohle, während dieses in flüssige Luft tauchte, übergeführt; einige Zeit darauf wurde H_3 wieder geschlossen. Von dem Helium in dem Gefäß mit Kohle konnten dann durch Öffnen und darauffolgendes Schließen von H_4 nach Bedarf kleine Heliummengen in den Raum zwischen H_4 und H_5 abgetrennt und durch Öffnen von H_5 in die Kanalstrahlenröhre übergeführt werden.

Um dem Helium vor allem in dem Kanalstrahlenraum

hinter der Kathode Joddampf beizumischen, wurde in folgender Weise verfahren. Nachdem in das Jodgefäß festes Jod eingeführt war, wurde sowohl dieses wie das Kühlgefäß zwischen Anode und Kathode in flüssige Luft getaucht; dann waren nach Evakuierung der Röhre und darauf folgender Füllung mit Helium keine Jodlinien im Kanalstrahlenspektrum sichtbar; bei der Temperatur der flüssigen Luft war also der gesättigte Dampfdruck des Jods sehr gering. Wurde dann das Jodgefäß in ein Kältebad von -7° oder 0° getaucht, so traten die grünen Jodlinien im Kanalstrahlenspektrum auf; es destillierte dann andauernd Jod durch den Kanalstrahlenraum hindurch in das auf der Temperatur der flüssigen Luft gehaltene Kühlgefäß zwischen Anode und Kathode.

Mit den spektrographischen Heliumaufnahmen wurde sogleich nach Einführung des Heliums begonnen. Denn es war interessant, die Erscheinungen spektrographisch festzulegen, welche sich für die Kanalstrahlen in verunreinigtem Helium ergeben. Zu diesem Zweck war neben der Kanalstrahlenröhre und dem Spektrographen ein lichtstarkes Bunsensches Spektroskop so aufgestellt, daß sein Kollimatorobjektiv intensives Licht aus dem Kanalstrahlenraume empfing; mit ihm wurde beständig die Gasfüllung der Röhre spektralanalytisch auf die Anwesenheit von Wasserstoff, Sauerstoff und Kohle neben Helium oder auf seine gewünschte Beimischung von Joddampf oder Sauerstoff kontrolliert. Es wurde zunächst unter Abpumpen und Neufüllung mit Helium die Röhre von diesen verunreinigenden Gasen befreit. Danach wurde mit den Aufnahmen für reines Helium, für Helium und Sauerstoff, für Helium und Jod begonnen. Schließlich wurden auch Aufnahmen für Sauerstoff und Jod allein ohne Helium gemacht, um an den Aufnahmen für die Gasgemische die dem Jod und dem Sauerstoff allein zukommenden Linien mit Sicherheit von den bewegten Intensitäten der Heliumlinien unterscheiden zu können.

Darstellung von Helium. — Als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Helium benutzten wir das Uranmineral Cleveit, das erfahrungsgemäß am ausgiebigsten von allen Helium führenden Mineralien ist.

Das aus dem Cleveit durch Erhitzen mit oder ohne chemische Zusätze gewinnbare Gas kann außer Helium noch

die Elemente Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff und einige ihrer Verbindungen wie Stickstoffoxydul, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Kohlenwasserstoffe sowie Schwefelwasserstoff enthalten. Mit der Gegenwart dieser Bestandteile ist mithin bei der Reindarstellung des Heliums zu rechnen.

Zum Freimachen des im Mineral gelösten Heliums dienen drei Methoden¹⁾, nämlich einfaches Erhitzen mit oder ohne Benutzung von Vakuum, Kochen mit Schwefelsäure und Schmelzen mit Kaliumbisulfat oder -pyrosulfat.

Nach der Schmelzmethode erhielt Langlet²⁾ ein Gas, welches frei von Stickstoff, Wasserstoff und Argon war und ein spezifisches Gewicht von 2,0, bezogen auf Wasserstoff = 1, zeigte. Da reines Helium nach Ramsay und Travers³⁾ die Dichte 1,98—1,99 besitzt, so ist das von Langlet dargestellte Cleveitgas schon als ziemlich reines Helium zu betrachten. Nach Langlet erhitzt man das gepulverte und mit dem gleichen Teil Kaliumpyrosulfat gemischte Mineral in einer Verbrennungsröhre aus Glas in einem Strome von Kohlendioxyd und fängt das Gas über Kaliumhydroxydlösung auf.

Da die Schmelzmethode in wenigen Stunden große Gas-mengen von bedeutender Reinheit freimacht, wandten wir dieselbe zur Darstellung an. Ein Nachteil der Schmelzmethode liegt nach Ramsay darin, daß die Glasröhren während der heftigen, explosionsartigen Reaktion leicht springen, wodurch Gasverluste eintreten.

Wir verbesserten daher die Schmelzmethode durch Benutzung einer Porzellanröhre. Dieselbe war 90 cm lang bei einer lichten Weite von 30 mm und wurde in einen Verbrennungsofen mit Gaserhitzung gebracht. Etwa 50 g des Minerals wurden nach dem Pulverisieren mit ebensoviel zuvor geschmolzenem und pulverisiertem Kaliumbisulfat gemischt und auf drei Tonrillen verteilt, die in das Rohr geschoben wurden. In das letzte Stück des Rohres brachten wir kleine Stücke

1) Vgl. Gmelin-Kraut-Friedheim, Handbuch d. anorg. Chemie 1. (1) p. 153. 1905.

2) M. Langlet, Zeitschr. f. anorg. Chemie 10. p. 289. 1895; Compt. rend. 120. p. 1212. 1895.

3) W. Ramsay u. M. W. Travers, Proc. Roy. Soc. London 62. p. 316. 1897; 67. p. 329. 1900.

geschmolzenes Bleichromat, um etwa auftretende Schwefelverbindungen zurück zu halten. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines in das Innere des Rohres ragenden Thermoelementes gemessen. Das Rohr wurde mittels durchbohrter Gummistopfen dicht verschlossen. Durch ein Glasröhrchen wurde auf der einen Seite reinstes, aus geschmolzenem Kalium-Natriumkarbonat durch verdünnte Schwefelsäure entwickeltes und durch konzentrierte Schwefelsäure gewaschenes Kohlendioxyd eingeleitet. Das Gas wurde in dem von Kreusler¹⁾ angegebenen Apparate entwickelt, in dem ein nahezu vollkommen luftfreies Gas erzeugt wird.

Das Helium enthaltende Kohlendioxyd passierte nach dem Verlassen des Ofens eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche, um Wasser zurück zu halten, und gelangte in eine zur Rotglut erhitzte und mit Kupferoxyd gefüllte Röhre aus schwer schmelzbarem Glase. In dieser werden Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe und Kohlenoxyd verbrannt und Stickstoffoxydul wird in Sauerstoff und Stickstoff gespalten. Kohlenwasserstoffe entstanden in größerer Menge, was man an dem Braunwerden der Schwefelsäure erkennen konnte. Das Kupferoxyd wurde völlig zu Kupfer reduziert.

Das erhaltene Rohgas wurde in einer Gasbürette nach Schiff²⁾ über Kalilauge, durch welche das Gas perlte, frei von Kohlendioxyd aufgefangen. Die Gasentwicklung begann bei 250°, wurde bei 300° äußerst heftig und hörte bei 400° fast ganz auf. Wir stellten auf diese Weise zweimal Rohgas her und erhielten in dem zweiten Versuche aus ca. 50 g Mineral in 3—4 Stunden etwa 200 ccm Rohgas. Dasselbe kann außer etwas Stickstoff und Sauerstoff sowie Spuren Argon und Neon neben dem Helium noch kleine Reste von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen enthalten, die möglicherweise bei der spontanen Gasentbindung der Reaktion mit Kupferoxyd entgangen sind.

In der Tat zeigte die spektrale Analyse bei dem ersten Rohgase, das ohne weitere *chemische* Reinigung benutzt wurde, daß noch etwas Sauerstoff und Wasserstoff vorhanden waren. Im zweiten Versuche wurde daher das Rohgas nochmals in

1) H. Kreusler, Zeitschr. f. analyt. Chem. 24. p. 440. 1885.

2) H. Schiff, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 13. p. 885. 1880.

langsamem Tempo über glühendes Kupferoxyd, Phosphorpentoxyd und erhitztes Calcium¹⁾ geleitet. Letzteres diente in Form feiner Bohrspäne zur Bindung von Stickstoff und Sauerstoff.

Eine Glasröhre aus schwer schmelzbarem Glase wurde mit 10 cm langen Schichten dieser Präparate gefüllt, so daß jede Schicht von der nächsten 6 cm entfernt war. Die freien Stellen der Röhre wurden alsdann etwas ausgezogen, während die beiden Enden der Röhre mittels Glasschliffen mit der Gasbürette einerseits und einer Gaspipette andererseits gasdicht verbunden waren. Die Gaspipette besaß zwei übereinanderstehende, durch Glashahn voneinander getrennte kugelförmige Gasbehälter. An die untere Kugel war eine graduierte Röhre angesetzt, die durch einen Schlauch mit einem Niveaufaß verbunden war. Die Gaspipette wurde mittels des Niveaufaßes mit Quecksilber gefüllt, gegen die Luft verschlossen und durch Senken der Niveaueugel evakuiert. Der die Kugeln trennende Dreiwegehahn war mit der Absorptionsröhre verbunden. Ein an der oberen Kugel befindlicher Hahn stellte die Verbindung mit einer rotierenden Quecksilberpumpe (Fabrikat Pfeiffer, Wetzlar) her, wodurch auch die Absorptionsröhre auf hohes Vakuum gebracht werden konnte.

Das Kupferoxyd und das Calcium wurden mittels Schlitzbrenner zur Dunkelrotglut erhitzt und das Rohgas durch Öffnen der entsprechenden Hähne und langsames Senken der Niveauflasche durch das Absorptionssystem geführt. Das Gas wurde mehrmals hin- und hergetrieben, bis das Volumen konstant blieb. Das gereinigte Gas konnte jetzt außer Helium nur noch Spuren Kohlenoxyd, sowie Argon und Neon enthalten, während Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe, Sauerstoff und Stickstoff nicht mehr vorhanden sein konnten.

Eine weitere Reinigung des Heliums wurde noch dadurch erzielt, daß es vor dem Eintritt in die Entladungsröhre durch ein mit verkohlter Kokosfaser gefülltes und in flüssige Luft tauchendes Rohr geleitet wurde, wie oben angegeben ist. Stark gekühlte Kohle hält nämlich Kohlenoxyd und Kohlendioxyd

1) Das Calcium war uns durch Hrn. Direktor H. Gall der Société d'Electro-Chimie, Paris, in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt worden und entstammte der elektrochemischen Fabrik in Les Clavaux (Departement Isère).

vollkommen zurück. Auch Argon wird in dieser Röhre nach Dewar¹⁾ quantitativ zurückgehalten. Die möglicherweise noch vorhandenen Spuren Neon, die nicht absorbiert werden, haben wir vernachlässigt.

Über den Reinheitsgrad der in unseren Kanalstrahlenröhren benutzten Heliumfüllung geben die erhaltenen Spektrogramme selbst Aufschluß. Hierbei hat man zu beachten, daß etwaige Verunreinigungen nicht der eingeführten Heliumfüllung anzuhaften brauchen, sondern auch aus der Kanalstrahlenröhre stammen können.

Die Heliumfüllung der ersten Röhre, welche dem chemisch entwickelten Rohgase entnommen wurde, war nicht besonders rein; eine einstündige spektrographische Aufnahme lieferte für sie neben den Heliumlinien ziemlich intensiv die Wasserstofflinien und in schwacher Andeutung die stärksten Sauerstofflinien; noch mehr traten diese fremden Linien in einer achtstündigen Aufnahme bei Gegenwart von wenig Jod hervor. Dagegen wurde in der zweiten Röhre bei Einführung des chemisch mehrfach gereinigten Heliums nach längerem Betrieb der Röhre eine weitgehend reine Füllung gewonnen. Eine zweistündige Aufnahme lieferte in diesem Falle in großer Intensität nur die Heliumlinien, außer diesen erschienen fremde Linien neben einigen Al-Linien nur ganz schwach angedeutet; erst bei sechsstündiger Exposition zeigten sich schwach auch die stärksten H- und O-Linien.

Stromkreis. Um die verschiedenen zahlreichen Heliumspektrogramme, die für reines Helium, für Helium mit Sauerstoff, für Helium mit Jod, die für verschiedene Expositionszeiten von 5 Sekunden bis zu 16 Stunden gewonnen wurden, untereinander vergleichbar zu machen, war es notwendig, sie alle für denselben Kathodenfall zu gewinnen. Vor allem aus diesem Grunde benutzten wir Gleichstrom zum Betrieb der Kanalstrahlenröhre. Als Stromquelle diente eine Hochspannungsbatterie von ungefähr 4000 Volt und eine Hochspannungsdynamo von 4500 Volt; sie wurden hintereinander geschaltet. Im Stromkreis lag außer der Röhre ein Jodcadmiumwiderstand

1) J. Dewar, Proc. Roy. Soc. London 74. p. 127. 1904; Chem. Centralbl. 1904, II. p. 817.

und ein Milliampereometer (1 Skt. = $2,5 \cdot 10^{-4}$ Amp.). Parallel zur Röhre war das statische, bis zu 10000 Volt zeigende Voltmeter von Siemens & Halske gelegt. Der Druck in der Heliumröhre wurde so gewählt, daß die Elektrodenspannung an der Röhre, unter den gegebenen Versuchsbedingungen der Kathodenfall, während aller Aufnahmen zwischen 7600 und 8000 Volt lag. Da der Verbrauch des Heliums in der Kanalstrahlenröhre nur sehr gering war, so ließ sich die obige Forderung der Konstanz des Kathodenfalles mit der gewählten Anordnung leicht erreichen.

§ 3. *Das spektrale Verhalten der Heliumkanalstrahlen in reinem Helium und in Helium mit Sauerstoff und Jod.* — Der Unterschied in dem spektralen Verhalten der Heliumkanalstrahlen in reinem Helium und derjenigen in einem Gemisch von Helium und einem elektronegativen Gas läßt sich bequem an der Linie λ 4472 Å. wegen ihrer großen Intensität zeigen. In Fig. 2 ist die für diese Linie erhaltene Verteilung der mit dem Hartmannschen Mikrophotometer gemessenen Schwärzung für den Fall graphisch dargestellt, daß die Kanalstrahlen in Helium mit Sauerstoff oder in Helium mit Jod verlaufen. Es tritt, wie es bereits für andere Gase, z. B. für Wasserstoff, bekannt ist, die ruhende Linie auf und neben ihr, nach kürzeren Wellen zu durch ein Intensitätsminimum getrennt, der breite Streifen der bewegten Intensität. Je größer die Expositionszeit ist, desto größer fällt für die ruhende Linie zunächst die Schwärzung aus; sowie diese aber aus der Normalbelichtung in das Gebiet der Überbelichtung tritt, desto weniger nimmt die Schwärzung der ruhenden Linie mit wachsender Expositionszeit oder Intensität zu. Dagegen wächst in diesem Stadium die photographische Breite der ruhenden Linie infolge von Überstrahlung immer noch an; diese photographische Breite der ruhenden Linie kann darum als ungefähres Maß für die Größe der Lichtmenge (Intensität) dienen, welche in der ruhenden Linie der photographischen Platte zugeführt wird. Diese Überlegung gilt für alle folgenden Schwärzungskurven.

In Fig. 3 ist die Schwärzungsverteilung der Linie λ 4472 für den Fall dargestellt, daß die Heliumkanalstrahlen in reinem Helium verlaufen. Dessen Reinheit war so groß, daß in den Spektrogrammen, von welchen die Messungen der Fig. 3 ab-

genommen sind, nur die Heliumlinien sichtbar sind. Dagegen kommen auf den Spektrogrammen der Fig. 2 neben den Heliumlinien für die Kurven *a* und *b* noch die intensivsten Sauerstofflinien, für die Kurve *c* die intensivsten Jodlinien und außerdem noch, wenn auch in geringer Intensität, die Wasserstofflinien H_β , H_γ und H_δ vor.

Wie zunächst ohne weiter ausholende Diskussion durch den Vergleich der Kurven in Fig. 2 mit denjenigen in Fig. 3 ersichtlich wird, ist *erstens die maximale Geschwindigkeit in der bewegten Intensität*

$$\left(v = \frac{d\lambda}{\lambda} \cdot 3 \cdot 10^{10} \text{ cm sec}^{-1} \right)$$

für Heliumkanalstrahlen in Helium mit einem beigemischten elektro-negativen Gas beträchtlich größer als für Heliumkanalstrahlen in reinem Helium. Die maximale Verschiebung λ in der mm-Skala bzw. in der Å.-Skala beträgt (Fig. 2) für die Kurve *a* 0,34 mm bzw. 6,5 Å., für die Kurven *b* und *c* 0,28 mm bzw. 5,6 Å., für die zwei Kurven in Fig. 3 dagegen nur 0,19 mm bzw. 3,8 Å.

Zweitens ist in Helium mit einem elektronegativen Gas für eine Dispersion von 1:20 mm:Å. ein deutlich ausgebildetes Maximum der bewegten Intensität durch ein Minimum von der ruhenden Intensität getrennt; in reinem Helium dagegen ist ein Maximum in der bewegten Intensität wohl angedeutet, aber von der ruhenden Intensität nicht durch ein Minimum getrennt. Es tritt demnach in reinem Helium das Maximum der bewegten Intensität bei kleineren Geschwindigkeiten der Kanalstrahlen auf, als in Helium mit einem beigemischten elektronegativen Gas.

Diese zwei Aussagen zusammenfassend kann man als festgestellt erachten, daß die Verteilung der bewegten Intensität auf die möglichen Kanalstrahlengeschwindigkeiten für reines Helium eine andere ist als in Helium mit einem elektronegativen Gas, und zwar sind in reinem Helium die kleineren Geschwindigkeiten im Verhältnis zu den größeren viel zahlreicher vertreten, als in Helium mit einem elektronegativen Gas. Die Verteilung der bewegten Intensität reagiert auf die Beimischung eines elektronegativen Gases so empfindlich, daß in der Lage des Maximums sogar die relative Menge des beigemischten

Gases sich auszudrücken vermag. So liegt dieses Maximum für die zwei Sauerstoffkurven *a* und *b* in Fig. 2 bei einer größeren Geschwindigkeit als für die Jodkurve *c*, da der Partialdruck des Sauerstoffs größer als derjenige des Jods war, wie aus

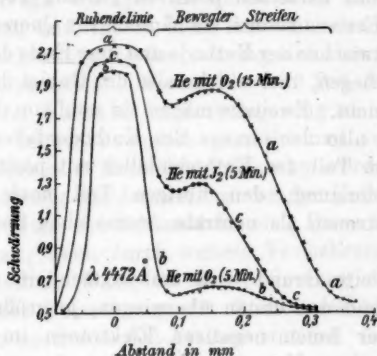


Fig. 2.

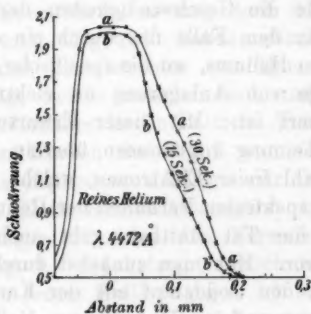


Fig. 3.

dem Vergleich der ruhenden Intensitäten und der Expositionszeiten hervorgeht.

Es ist nach den einleitenden Bemerkungen nicht schwer, die vorstehende Erscheinung zu erklären. Wie der eine von uns an früherer Stelle¹⁾ dargelegt hat, gibt es zwei Gründe dafür,

1) J. Stark, Physik. Zeitschr. 11. p. 171. 1910.

daß, wenn wir von dem Geschwindigkeitsverlust durch Zusammenstöße absehen, hinter der Kathode Kanalstrahlen mit kleinerer Geschwindigkeit auftreten, als die Geschwindigkeit ist, welche sich aus der Annahme berechnet, daß sie den ganzen Kathodenfall mit derselben positiven Ladung $1e$, $2e$ oder $3e$ durchlaufen. Erstens können sie nämlich von Querschnitten ausgehen, welche zwischen der Kathode und dem Ende des Kathodendunkelraumes liegen, über welche also das Gebiet des Kathodenfalles hinausreicht. Zweitens mögen sie wohl von der negativen Glimmschicht, also der Grenze des Kathodenfalles, ausgehen, aber nur einen Teil des Kathodenfalles mit positiver Ladung unter Beschleunigung, den übrigen Teil nach Anlagerung negativer Elektronen als neutrale Atome ohne Beschleunigung durchlaufen.

Dieser zweite Grund wird um so mehr in den Vordergrund treten und den ersten überwiegen, je größer die spezifische Zahl der freien negativen Elektronen im Gebiet des Kathodenfalles ist. Es wird darum in reinem Helium, wo die Zahl der freien Elektronen groß ist, der zweite Grund in weiterem Maße die Geschwindigkeiten der Kanalstrahlen verkleinern, als in dem Falle des durch ein elektronegatives Gas verunreinigten Heliums, wo die spezifische Zahl der freien Elektronen infolge von Anlagerung an elektronegative Gasmoleküle verkleinert ist. Mit dieser Erwartung stimmt die beobachtete Erscheinung vollkommen überein. Daß die Verminderung der Zahl freier Elektronen, welche sich somit umgekehrt aus dem spektralen Verhalten der Heliumkanalstrahlen folgern läßt, in der Tat statthat, geht auch aus folgender Beobachtung hervor. Hat man zunächst durch Kondensation mit flüssiger Luft den Joddampf aus der Kanalstrahlenröhre so gut wie beseitigt und in dieser reines Helium, so ist die Stromstärke beträchtlich, etwa 12 Milliampere. Nimmt man dann von dem Jodgefäß in Fig. 1 die flüssige Luft fort und läßt es sich langsam erwärmen, so nimmt die Stromstärke bei konstantem Teildruck des Heliums und wachsendem Teildruck des Joddampfes erst bis auf 6 bis 3 Milliamp. ab und erst dann wieder zu, wenn der Teildruck des Jods ziemlich groß geworden ist. Diese Erscheinung ist in folgender Weise zu deuten. In reinem Helium sind unmittelbar vor der Kathode

viele freie Elektronen vorhanden, diese werden von dem elektrischen Feld erfaßt und durch die erste Kathodenschicht und den Dunkelraum hindurch unter anwachsender Geschwindigkeit als Kathodenstrahlen in die negative Glimmschicht geworfen. Auf ihrem Wege erzeugen sie durch ihren Stoß positive und negative Ionen und, indem diese ihrerseits von dem Felde erfaßt und beschleunigt werden, vermag sich eine ziemlich starke Strömung herzustellen. Wenn indes ein Teil der freien Elektronen vor der Kathode durch Anlagerung an elektronegative Gasmoleküle schwer beweglich gemacht und verhindert wird, schnelle ionisierende Kathodenstrahlen zu werden, dann tritt eine Verminderung der Ionisierung vor der Kathode und damit eine Verkleinerung der Stromstärke ein. Diese kann erst dann wieder steigen, wenn durch weitere Vermehrung des Druckes des beigemischten Dampfes eine Steigerung der Ionisierung infolge starker Vermehrung der Zusammenstöße elektrischer Strahlen mit neutralen Jod-Atomen statthat.

Wenn nun auch der oben besprochene zweite Grund in erster Linie eine Verkleinerung der Geschwindigkeit der Heliumkanalstrahlen herbeiführte, so mag doch der erste Grund in derselben Richtung mitgewirkt haben, nämlich der Umstand, daß ein Teil der Kanalstrahlen von Querschnitten vor der Kathode ausging, welche zwischen sich und dieser nur einen Teil des Kathodenfalles liegen hatten. Unter den Versuchsbedingungen der Kurven der Fig. 3 war nämlich sowohl die leuchtende erste Kathodenschicht wie der Dunkelraum infolge der geringeren Kathodenstrahlabsorption in reinem Helium beträchtlich länger als unter den Versuchsbedingungen der Kurven der Fig. 2. Sie betrug nämlich in diesem Falle 3 bzw. 5,5 cm, in jenem Falle dagegen 5,5 bzw. 8,5 cm.

Nach der vorstehenden Feststellung und Erklärung der Verschiedenheit des Geschwindigkeitsspektrums der Heliumkanalstrahlen in reinem Helium und in Helium mit einem elektronegativen Gas ist es von Interesse, den Wert des ganzen Kathodenfalles mit demjenigen Betrag zu vergleichen, welchen die schnellsten Heliumkanalstrahlen mit positiver Ladung durchliefen. Diesen Vergleich erlaubt die folgende Tabelle für die Linie λ 4472 Å. gemäß den Kurven in Fig. 2 und 3.

Versuchs- bedingungen	Maximale Geschwindig- keit cm sec^{-1}	Durchlaufener Kathodenfall V für $e/m = 2,5 \cdot 10^8$ m. E.	Durchlauf. Kathodenfall Ganz. Kathodenf. (7600 V.)
Reines Helium (15" u. 30")	$2,57 \cdot 10^7$	1320	0,15
He mit J_2 (5')	3,80	2900	0,35
He mit O_2 (5')	3,80	2900	0,35
He mit O_2 (15')	4,34	3800	0,44

Wie aus dieser Tabelle zu ersehen ist, ist der Spannungsabfall, der selbst von den schnellsten Heliumkanalstrahlen mit positiver Ladung durchlaufen wird, für reines Helium nur ein kleiner Bruchteil des Kathodenfalles; für Helium mit einem elektronegativen Gas ist er zwar beträchtlich größer, aber selbst dann noch kleiner als die Hälfte des ganzen Kathodenfalles.

Nachdem mit dem Vorstehenden in zwei Punkten (maximale Geschwindigkeit und Lage des Intensitätsmaximums) der Vergleich der Figg. 2 und 3 durchgeführt ist, sei nunmehr eine dritte Seite derselben beleuchtet. Wie ohne weiteres beim Anblick der Figuren auffällt, *ist in reinem Helium die bewegte Intensität im Verhältnis zur ruhenden Intensität sehr viel kleiner als in Helium mit einem elektronegativen Gas; oder mit anderen Worten, Zusatz eines elektronegativen Gases zu Helium vergrößert im Spektrum der Heliumkanalstrahlen die bewegte Intensität im Verhältnis zur ruhenden Intensität.*

Über diese Erscheinung läßt sich folgende Überschlagsrechnung anstellen. Nach den Versuchen von H. Wilsar¹⁾ und G. S. Fulcher²⁾ über die Erregung von ruhender Intensität durch Kanalstrahlen kann kein Zweifel darüber bestehen, daß die ruhende Intensität der Serienlinien eines Gases ebenso wohl durch die eigenen Atomstrahlen, wie durch diejenigen eines anderen Gases angeregt werden kann. So ist in unserem Falle die ruhende Intensität der Heliumlinien proportional dem Druck p des Heliums und proportional der spez. Zahl K aller

1) H. Wilsar, Physik. Zeitschr. 12. p. 1091. 1911.

2) G. S. Fulcher, Physik. Zeitschr. 13. p. 224. 1912.

Kanalstrahlen. Es ist also $J_r = k p K$. Es sei nun der Teildruck des Heliums im Falle der Beimischung eines elektronegativen Gases zu Helium p_1 , die spez. Zahl aller Kanalstrahlen in diesem Falle sei K_1 , diejenige der Heliumkanalstrahlen K_h , diejenige der beigemischten Kanalstrahlen K_b ; im Falle des reinen Heliums seien die entsprechenden Werte p_2 , $K_2 = K_h$. Nun entsprechen gleichen Schwärzungen der ruhenden Linien in erster Annäherung gleiche, in den Zeiten t_1 bzw. t_2 der photographischen Platte zugeführte Lichtmengen. Es ist also

$$J_{r_1} t_1 = J_{r_2} t_2$$

oder

$$p_1 K_1 t_1 = p_2 K_2 t_2.$$

Bei gleicher Stromstärke und gleichem Kathodenfall, wie es bei unseren Aufnahmen der Fall war, ist weiter angenähert $K_1 = K_2$, ebenso gilt für die spez. Zahl der Heliumkanalstrahlen angenähert $K_h = \pi p_h$. Aus der Zusammenfassung dieser drei letzten Gleichungen folgt also, daß für gleiche Schwärzungen der ruhenden Linie angenähert die Beziehung gilt:

$$K_{b_1} : K_{b_2} = t_2 : t_1.$$

Nun zeigen die Kurven c und a in Fig. 2 bzw. in Fig. 3 ungefähr gleiche Schwärzungen für die ruhende Linie; die Expositionszeiten t_1 und t_2 waren 5 bzw. 0,5 Min.; das Verhältnis der spez. Zahlen der gesamten Heliumkanalstrahlen K_{h_1} (Helium mit Jod) und K_{h_2} (reines Helium) war demnach $K_{h_1} : K_{h_2} = 1 : 10$.

Nachdem wir so die Größenordnung dieses Verhältnisses festgestellt haben, können wir uns dem Vergleich der bewegten Intensitäten J_{b_1} und J_{b_2} in den zwei Fällen zuwenden. Wie der Vergleich der Kurven c und a in Fig. 2 bzw. in Fig. 3 lehrt, ist die gesamte Schwärzung durch die bewegte Intensität im Falle des Heliums mit Jod beträchtlich größer als im Falle des reinen Heliums; es ist also

$$J_{b_1} t_1 > J_{b_2} t_2 \quad \text{oder} \quad \frac{J_{b_1}}{K_{h_1}} > \frac{J_{b_2}}{K_{h_2}}.$$

Die Einheit der spez. Zahl der Heliumkanalstrahlen bringt also im Falle des Heliums mit einem elektronegativen Gas eine größere bewegte Intensität zur Emission als im Falle des reinen Heliums, oder mit anderen Worten, Zusatz eines elektronegativen Gases zu Helium vergrößert für dieselbe spez. Zahl von Heliumkanal-

strahlen die bewegte Intensität der Heliumlinie $\lambda 4472 \text{ \AA}$. Nun wissen wir aus vorausgehenden Erfahrungen, daß Zusatz eines elektronegativen Gases zu Helium den Anteil der positiven Heliumkanalstrahlen an der gesamten Zahl vergrößert, den Anteil der neutralen Heliumkanalstrahlen verkleinert. Das Zusammenhalten dieser zwei Erscheinungen ergibt unabweisbar die Folgerung, daß die bewegte Intensität anwächst, wenn die spez. Zahl der positiven Heliumkanalstrahlen anwächst, daß also ihre Emission kausal mit dem Vorhandensein der positiven, nicht der neutralen Kanalstrahlen verknüpft ist.

Diese Folgerung ist so wichtig, daß sie dem Fernerstehenden mit Recht als nicht hinreichend durch die obige Überschlagsrechnung begründet erscheinen mag. Ihre Begründung für die Linie $\lambda 4472 \text{ \AA}$ ist deswegen erschwert, weil bei dieser Linie der bewegte Streifen infolge zu kleiner Dispersion dicht an die ruhende Linie herangerückt ist. Die gewünschte Begründung läßt sich indes für andere Linien im Gebiete größerer Dispersion mit voller Sicherheit erbringen.

Die Linie $\lambda 4026 \text{ \AA}$. (genauer das Duplet $\lambda 4026,51 - 4026,34 \text{ \AA}$.) gehört derselben Serie wie $\lambda 4472 \text{ \AA}$. an; wie aus Fig. 4 zu ersehen ist, erscheint ihre bewegte Intensität für

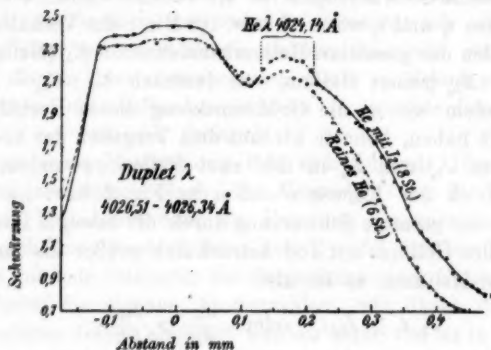


Fig. 4.

Helium mit Jod bei nur wenig längerer Exposition besonders für die größeren Geschwindigkeiten erheblich intensiver als für reines Helium, obwohl die spez. Zahl der gesamten Helium-

kanalstrahlen in diesem Falle viel größer als in jenem war. Noch deutlicher wird dieses Verhältnis für die Linien $\lambda 4388$ und $\lambda 4144 \text{ \AA}$, die beide der ersten Nebenserie des „Parheliums“ angehören. Wie die Figg. 5 und 6 erkennen lassen,

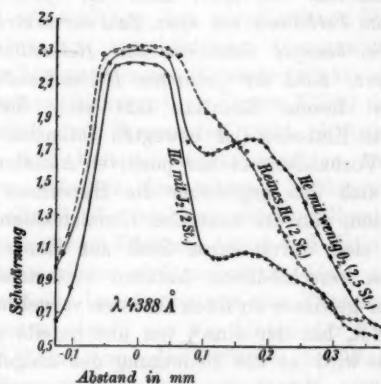


Fig. 5.

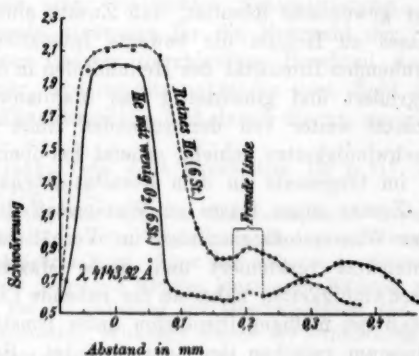


Fig. 6.

ist bei ihnen bei gleicher Expositionszeit die bewegte Intensität für reines Helium gleich oder geringer und erscheint bei kleineren Geschwindigkeiten als für Helium mit Jod oder mit Sauerstoff; und doch war in diesem Falle die spez. Zahl der

gesamten Heliumkanalstrahlen 10—20 mal kleiner als in jenem Falle.

Nach diesen Feststellungen dürfen wir also das Resultat für gesichert erachten, daß Zusatz eines elektronegativen Gases zu Helium einerseits die spez. Zahl der positiven Heliumkanalstrahlen im Verhältnis zur spez. Zahl der neutralen Strahlen, andererseits die bewegte Intensität der Heliumlinien für die Einheit der spez. Zahl der gesamten Heliumkanalstrahlen vergrößert. Aus diesem Resultat läßt sich die Folgerung ziehen, daß die Emission der bewegten Intensität der Serienlinien an das Vorhandensein der positiven Atomionen geknüpft ist. Es läßt sich ihm gegenüber die Hypothese nicht mehr aufrecht erhalten, daß die neutralen Kanalstrahlen die bewegte Intensität an sich durch ihren Stoß zur Emission bringen. Daß diese von verschiedenen Autoren vertretene Hypothese keine Stütze in gewissen zu ihren Gunsten vorgebrachten Beobachtungen findet, hat der eine¹⁾ von uns bereits gezeigt. An anderer Stelle wird er die Bedeutung des obigen Resultates für die Hypothese diskutieren, daß die Träger der bewegten Intensität bewegte Atomionen sind.

Das hier gewonnene Resultat, daß Zusatz eines elektronegativen Gases zu Helium die bewegte Intensität im Verhältnis zur ruhenden Intensität der Heliumlinien in den Kanalstrahlen vergrößert und gleichzeitig das Maximum der bewegten Intensität weiter von der ruhenden Linie fort nach größeren Geschwindigkeiten schiebt, scheint bei oberflächlicher Betrachtung im Gegensatz zu dem Resultat Strassers²⁾ zu stehen, daß Zusatz eines Gases zu Wasserstoff die bewegte Intensität der Wasserstoffserienlinien im Verhältnis zu ihrer ruhenden Intensität verkleinert und deren Maximum nach kleineren Geschwindigkeiten näher an die ruhende Linie heranschiebt, so daß bei mäßiger Dispersion unter Umständen das Intensitätsminimum zwischen ihnen verschwindet. Bei näherer Betrachtung verschwindet indes dieser Gegensatz, um der Erkenntnis eines inneren Zusammenhanges zwischen beiden

1) J. Stark, Verh. d. D. Physik. Ges. 13. p. 193. 1911.

2) B. Strasser, Physik. Zeitschr. 10. p. 404. 1909; Ann. d. Phys. 1. p. 890. 1910.

Resultaten Platz zu machen. Zwar wirkte in den Versuchen Strassers zweifellos die Zerstreuung, ja sogar die Reflexion der Wasserstoffkanalstrahlen an den schwereren beigemischten Gasatomen an der Heranschiebung des Maximums der bewegten an die ruhende Intensität mit, wie der eine¹⁾ von uns eingehend darlegte und wie auch aus dem verschiedenen Einfluß der beigemischten Gase von verschiedenem Atomgewicht hervorgeht. Aber nach der hier gewonnenen Erfahrung wirkte ein zweiter Umstand in derselben Richtung²⁾ an diesem Effekt mit. Strasser mischte nämlich dem Wasserstoff nicht elektronegative Gase bei, wie wir es im Fall von Helium machten, sondern elektropositive Gase, nämlich den schwach elektropositiven zweiatomigen Stickstoff, den elektropositiven Silberdampf und die stark elektropositiven³⁾ Edelgase Argon und Helium. Die Folge der Beimischung dieser elektropositiven Gase zu Wasserstoff war eine verstärkte Ionisierung und eine Vermehrung der Zahl freier Elektronen sowohl vor wie hinter der Kathode in den Gebieten der Bildung und des Verlaufes der Wasserstoffkanalstrahlen. Diese unterlagen daher sowohl vor der Kathode während ihrer Beschleunigung bei positiver Ladung wie hinter der Kathode einer verstärkten Neutralisierung. Aus diesem Grunde wurde einerseits für die Mehrzahl der Strahlen der mit positiver Ladung durchlaufene Bruchteil des Kathodenfalles kleiner, andererseits nahm die spez. Zahl der positiven Wasserstoffkanalstrahlen und damit die an sie geknüpften be-

1) J. Stark, Verh. d. D. Physik. Ges. 12. p. 711. 1910; Ann. d. Phys. 35. p. 755. 1911.

2) Zweifellos war auch in den vorliegenden Beobachtungen an Heliumkanalstrahlen deren Zerstreuung an den schwereren Sauerstoff- und Jodmolekülen im Spiel. Aber ihre auf eine Annäherung von ruhender Linie und bewegtem Streifen hinielende Wirkung war entgegengesetzt der auf Vergrößerung der Geschwindigkeit und der bewegten Intensität gerichteten Wirkung, welche die Beimischung des elektropositiven Gases durch Verminderung der Zahl der freien Elektronen hervorbrachte. Diese zweite Wirkung überwog beträchtlich die ihr entgegengesetzte erste Wirkung und konnte darum ihr Vorhandensein unter Ausschluß jedes Zweifels kundtun.

3) Die Edelgase können insofern als stark elektropositiv betrachtet werden, weil ihre neutralen Atome weder freie negative Elektronen und noch weniger die an anderen Elementen sitzenden Valenzelektronen in etwaigen Verbindungen an sich ketten.

wegte Intensität für die Einheit der spez. Zahl der gesamten Strahlen ab.

§ 4. *Vergleich des Verhaltens ein- und zweiwertiger Linien.* — Für den Vergleich des Verhaltens der Linien verschiedener Serien des Heliums scheiden die Linien oberhalb $\lambda 4600 \text{ \AA}$. aus, weil für sie die Dispersion des angewandten Spektrographen für den vorliegenden Zweck zu klein ist, als daß Besonderheiten in der Verteilung der bewegten Intensität hervortreten könnten. Aus dem entgegenetzten Grunde scheiden die Linien unterhalb $\lambda 4000 \text{ \AA}$. aus, weil für sie die Dispersion des Spektrographen so groß ist, daß er die bewegte Intensität für mittlere Expositionszeiten nicht in voller Entwicklung zeichnet; zudem fällt unglücklicherweise bei der Linie $\lambda 3965 \text{ \AA}$. in das Gebiet ihrer bewegten Intensität die von der Aluminiumkathode herrührende starke Aluminiumlinie $\lambda 3963 \text{ \AA}$. In dem übriggeliebenden Gebiet liegen die Linien $\lambda 4472, 4438, 4388, 4169, 4143, 4121$ und 4026 \AA . Von diesen kommen wegen zu geringer Intensität für einen zuverlässigen Vergleich die Linien $\lambda 4438$ und 4169 \AA . nicht in Betracht; die Linie $\lambda 4121 \text{ \AA}$. kann, soweit sie auf den Sauerstofflinien aufweisenden Spektrogrammen vorkommt, deswegen nicht verwertet werden, weil dicht bei ihr bei $\lambda 4120 \text{ \AA}$. eine Funkenlinie des Sauerstoffs mit ihrer bewegten Intensität liegt. Es bleiben also für einen zuverlässigen Vergleich nur die Linien $\lambda 4472$ und 4026 \AA . und die Linien $\lambda 4388$ und 4143 \AA . Es ist nun ein außerordentlich günstiger Zufall, daß erstens die zwei Linien ¹⁾ $\lambda 4472$ und 4026 \AA . derselben Serie (viertes und fünftes Glied) und ebenso die Linien $\lambda 4388$ und 4143 \AA . derselben Serie (fünftes und sechstes Glied) angehören, daß zweitens die Serie des ersten Linienpaares zu der von Runge und Paschen dem Helium zugeordneten Seriengruppe, die Serie des anderen Paares dagegen der Seriengruppe des Parheliums angehört, daß drittens diese zwei Serien beide erste Nebenserien ihrer Seriengruppe sind. Denn es ist möglich und an anderer Stelle sollen darüber Beobachtungen mitgeteilt werden, daß die Verteilungen der bewegten Intensitäten für verschiedene Serien derselben Seriengruppe, z. B. für eine Hauptserie und ihre zweite Nebenserie, gewisse, wenn

1) Genauer die Duplets bei $\lambda 4472$ und 4026 \AA .

auch geringere Abweichungen voneinander zeigen. Sollen also unabhängig von diesen Abweichungen die Unterschiede in den Intensitätsverteilungen der Linien verschiedener Seriengruppen rein ausgebildet hervortreten, so muß der Vergleich für homologe Serienlinien durchgeführt werden.

Ehe wir indes an diese schwierige Aufgabe für Helium herantreten, seien erst planmäßige Überlegungen über die Verhältnisse angestellt, welche wir auf Grund der Erfahrungen über die Vorgänge in einem Kanalstrahlenbündel erwarten dürfen. Wie W. Wien¹⁾, J. J. Thomson²⁾, J. Koenigsberger und K. Kilchling³⁾, H. von Dechend und W. Hammer⁴⁾ experimentell bewiesen haben, findet in einem Kanalstrahlenbündel im allgemeinen eine Umbildung von positiven Strahlen in neutrale und gleichzeitig auch eine Umbildung von neutralen Strahlen in positive in einem dynamischen Gleichgewicht der zwei Vorgänge statt. Unter Umständen beteiligen sich an diesem Gleichgewicht wechselseitiger Umbildung auch noch negative Kanalstrahlen; doch können wir von diesen für den Fall des Heliums nach Beobachtungen von J. Koenigsberger und J. Kutschewski⁵⁾ absehen. In einem Bündel von Kanalstrahlen ist also das einzelne Teilchen, besonders bei höherem, mit intensiver Lichtemission verknüpftem Druck, bald positiv, bald neutral, indem es, längere oder kürzere Zeit in dem einen oder anderen Zustand verharrend, dank seiner aus dem Kathodenfall gewonnenen Geschwindigkeit parallel dem Achsenbündel von der Kathode weg sich vorwärts bewegt. Kommen in einem Kanalstrahlenbündel neben einwertigen positiven Kanalstrahlionen noch mehr, z. B. positiv zweiwertige Kanalstrahlionen desselben Elementes vor, so bildet sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen folgenden Vorgängen aus: Umbildung eines positiv zweiwertigen Atomions in ein positiv

1) W. Wien, Münch. Ber. 7. März 1908; Ann. d. Phys. 27. p. 1029. 1908; 30. p. 349. 1909.

2) J. J. Thomson, Phil. Mag. 16. p. 557. 1908; 18. p. 821. 1909.

3) J. Koenigsberger u. K. Kilchling, Verh. d. D. Phys. Ges. 12. p. 995. 1910.

4) H. von Dechend u. W. Hammer, Ber. d. Heidelb. Akad. 1910. Nr. 21.

5) J. Koenigsberger u. J. Kutschewski, Ber. d. Heidelb. Akad. 1911. 8. Abh.

einwertiges durch Anlagerung eines freien negativen Elektrons („Elektronisierung“), Umbildung eines positiv einwertigen Atomions in einen neutralen Strahl durch Anlagerung eines Elektrons (Elektronisierung, Neutralisierung) \rightleftharpoons , Umbildung eines neutralen Strahles in einen positiv ein- oder zweiwertigen Strahl durch Stoßionisierung, Umbildung eines positiv einwertigen Atomions in einen zweiwertigen Strahl durch Stoßionisierung. Es ist demnach die Möglichkeit vorhanden, daß ein und dasselbe Atom zunächst vor der Kathode einen gewissen Spannungsabfall mit positiver Ladung als ein- bzw. als zweiwertiges Atomion durchläuft und dadurch zu einem Atom- oder Kanalstrahl wird, danach ein neutraler bzw. positiv einwertiger Strahl, bzw. danach ein neutraler Strahl wird, darauf rückwärts wieder ein positiv einwertiger, darauf ein positiv zweiwertiger Strahl. Mit ein und derselben aus dem Kathodenfall gewonnenen Geschwindigkeit kann also ein und dasselbe Atom im Kanalstrahlenbündel zeitweise als neutraler, zeitweise als positiv einwertiger, zeitweise als positiv zweiwertiger Strahl verlaufen.

Dieser Wechsel und diese Mannigfaltigkeit in den Ladungszuständen eines Kanalstrahlenteilchens im allgemeinen Fall, die offenbar große Zahl möglicher Einzelfälle mag auf den ersten Blick den Versuch aussichtslos erscheinen lassen, aus einem Vergleich der bewegten Intensitäten der Serienlinien verschiedenwertiger Kanalstrahlionen eine sichere Folgerung über die Wertigkeit ihrer Träger abzuleiten. Eine planmäßige Auswahl eines günstigen Einzelfalles verhilft indes zur Lösung des schwierigen Problems.

Betrachten wir zunächst zwei extreme Einzelfälle, und zwar erstens diejenigen Versuchsbedingungen, unter welchen der Unterschied zwischen den bewegten Intensitäten ein- und zweiwertiger Linien sich am größten ergeben wird. Das Intervall von Geschwindigkeiten, welche einwertige Ionen durch Beschleunigung vor der Kathode annehmen, sei einwertig genannt, zweiwertig dasjenige Intervall von Geschwindigkeiten, welche zweiwertige Ionen aus dem Kathodenfall gewinnen; der Anfang des zweiwertigen Intervalls fällt natürlich im allgemeinen in das Ende des einwertigen Intervalls. Das Auftreten von bewegter Intensität einwertiger Serienlinien im zweiwertigen Geschwindigkeitsintervall kann nun einmal, wie

der eine von uns an anderer Stelle¹⁾ vermutet hat, durch den Umstand zurückgedrängt werden, daß einwertige Atomionen, welche durch Bildung aus zweiwertigen Ionen eine zweiwertige Geschwindigkeit besitzen, bei dieser durch ihren Stoß nicht bewegte einwertige Serienintensität zur Emission bringen können, da sie infolge der Stoßerschütterung bei der größeren Geschwindigkeit wieder durch Ionisierung in zweiwertige Ionen übergehen und dann in zweiwertigen Serienlinien bewegte Intensität emittieren. Die Folge hiervon wird sein, daß zwar bei den zweiwertigen Linien sowohl im einwertigen wie im zweiwertigen Geschwindigkeitsintervall eine erhebliche bewegte Intensität zur Emission kommt, daß dagegen bei den einwertigen Linien die bewegte Intensität im einwertigen Geschwindigkeitsintervall diejenige im zweiwertigen Intervall überwiegt. In welchem Maße freilich diese Wirkung in den einzelnen Fällen sich zur Geltung bringt, läßt sich nicht abschätzen. Doch gibt es eine andere Wirkung, von welcher wir mit Sicherheit einen großen Einfluß im Sinne eines Unterschiedes zwischen den Intensitätsverteilungen der ein- und der zweiwertigen Serienlinien auf das ein- und zweiwertige Geschwindigkeitsintervall erwarten dürfen. Sie beruht in der Zurückdrängung der Elektronisierung einwertiger und vor allem zweiwertiger Kanalstrahlionen. Denn dies liegt auf der Hand, wenn überhaupt keine Elektronisierung statthat, so bleiben die einwertigen Ionen dauernd im einwertigen, die zweiwertigen Ionen dauernd im zweiwertigen Geschwindigkeitsintervall; es tritt dann bei den Serienlinien einwertiger Ionen bewegte Intensität nur im einwertigen Intervall auf; bei denjenigen zweiwertiger Ionen tritt nur im zweiwertigen Geschwindigkeitsintervall bewegte Intensität auf, im einwertigen Intervall nur dann, wenn einwertige Ionen des einwertigen Intervalls durch Ionisierung in zweiwertige übergehen. Nun läßt sich in der Wirklichkeit bei den für Lichtemission notwendigen höheren Gasdrücken die Elektronisierung nicht ganz ausschalten, sondern im günstigsten Fall nur stark zurückdrängen. Es werden also selbst in diesem Falle einige zweiwertige Ionen von zweiwertiger Geschwindigkeit durch Elektronisierung einwertig werden und

1) J. Stark, *Ann. d. Phys.* 26. p. 826. 1908.

dann im zweiwertigen Geschwindigkeitsintervall bewegte Intensität einwertiger Linien liefern. Es wird darum die bewegte Intensität der einwertigen Linie zwar im einwertigen Geschwindigkeitsintervall ein überragendes Maximum zeigen; an dessen einem Ast wird sich indessen noch eine merkbare, wenn auch viel geringere Intensität (unter Umständen unter Ausbildung eines zweiten Maximums) im zweiwertigen Intervall anschließen, wie es die eine Kurve I der Idealfigur 7 zeigt. Andererseits wird die bewegte Intensität zwar im zweiwertigen Geschwindigkeitsintervall ein überragendes Maximum haben, aber doch

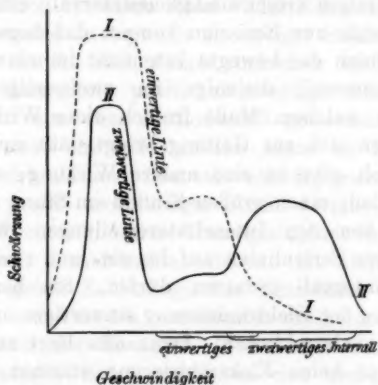


Fig. 7.

auch im einwertigen Intervall merkbar sein, da einige einwertige Ionen infolge von Ionisierung in zweiwertige Ionen mit einwertiger Geschwindigkeit übergehen werden, ein Verhältnis, wie es die andere Kurve II der Idealfigur darstellt.

Neben diesen möglichen extremen Fall sei nun gleich der entgegengesetzte extreme Fall gesetzt. Es soll also beträchtliche Ionisierung einwertiger Ionen und gleichzeitige intensive Umbildung von zwei- in einwertige Kanalstrahlionen durch Elektronisierung statthaben. Dann gehen zahlreiche einwertige Ionen in zweiwertige Ionen mit einwertiger Geschwindigkeit über und liefern im einwertigen Geschwindigkeitsintervall bewegte Intensität zweiwertiger Serienlinien, andererseits gehen zweiwertige Ionen von zweiwertiger Geschwindigkeit durch

Elektronisierung in einwertige Ionen von zweiwertiger Geschwindigkeit über und liefern bewegte Intensität einwertiger Serienlinien im zweiwertigen Geschwindigkeitsintervall. Wenn zudem, wie es wahrscheinlich ist, in diesem Falle die meisten Kanalstrahlionen mit nur einer positiven Ladung vor der Kathode beschleunigt werden und eine einwertige Geschwindigkeit erhalten, dann wird sowohl bei den ein- wie bei den zweiwertigen Serienlinien das Maximum der bewegten Intensität im einwertigen Geschwindigkeitsintervall liegen. Es ergibt sich darum in diesem anderen extremen Fall für die ein- und die zweiwertigen Serienlinien eine Intensitätsverteilung, wie sie die zwei Kurven in der Idealfigur 8 zeigen. Der Unterschied in den Intensitätsverteilungen zwischen den zwei Linien ist verwischt und außerdem ist aus den weiter oben dargelegten Gründen sowohl das ein- wie das zweiwertige Geschwindigkeitsintervall nach kleineren Geschwindigkeiten verschoben.

Diese theoretischen Überlegungen seien nunmehr an wirklichen Fällen geprüft. Die extremen Unterschiede in dem Verhalten ein- und zweiwertiger Linien in der Idealfigur 7 sind offenbar in angenäherter Verwirklichung für ein Gas zu erwarten, in welchem die Neutralisierung oder Elektronisierung positiver ein- oder mehrwertiger Kanalstrahlionen deswegen stark zurückgedrängt ist, weil die spez. Zahl der freien Elektronen durch Anlagerung an elektronegative Gasmoleküle beträchtlich vermindert ist. Ein Beispiel hierfür wäre reiner Sauerstoff oder Schwefeldampf. In der Tat ist der Unterschied in den bewegten Intensitäten zwischen den niederwertigen Linien und den höherwertigen Linien dieser Gase ein sehr großer. Der Vergleich der zwei Kurven in der Idealfigur 7 mit den von dem einen von uns an anderer Stelle ¹⁾ veröffentlichten Kurven für eine Bogenlinie und zwei Funkenlinien des Sauerstoffs ergibt eine sehr gute Übereinstimmung, für Schwefeldampf hat R. Künzer im Aachener Physikalischen Institut den großen Unterschied in dem Verhalten der zwei Linienarten festgestellt. Freilich mag in diesen Fällen an der Schaffung des großen Unterschiedes der Umstand mitwirken, daß in Sauerstoff und Schwefel-

1) J. Stark, Physik. Zeitschr. 14. p. 102. 1913.

dampf neben ein- und zweiwertigen Kanalstrahlionen auch noch drei- oder vierwertige vorkommen.

Die angenäherte Verwirklichung des anderen Extrems ist für ein Gas zu erwarten, in welchem die Elektronisierung der Kanalstrahlionen infolge großer spez. Zahl der freien Elektronen intensiv ist, also z. B. für die reinen Edelgase. Die Linie $\lambda 4472 \text{ \AA}$ ist, wie aus Nachstehendem sich ergibt, eine einwertige, $\lambda 4388$ eine zweiwertige Linie. Wie der Vergleich der Kurven in Figg. 3 und 5 für reines Helium erkennen läßt, sind bei ihnen wie bei den Kurven der Idealfigur 8 Unterschiede in den Verteilungen der bewegten Intensitäten so gut wie verwischt.

Es liegt nach diesen Erwägungen und Resultaten auf der Hand, daß man nur dann hoffen darf, Unterschiede in dem

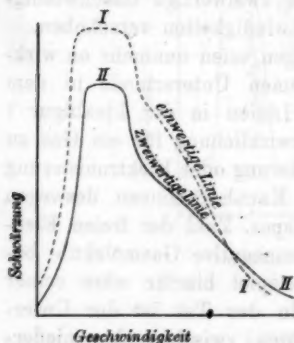


Fig. 8.

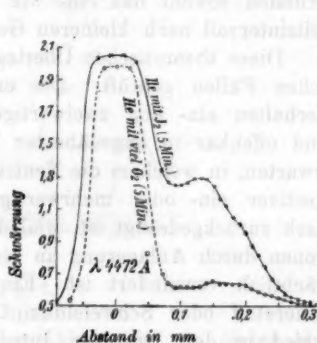


Fig. 9.

Verhalten von Linien der zwei Seriengruppen des Heliums aufzudecken, wenn man die Elektronisierung der positiven Heliumkanalstrahlen durch Beimischung elektronegativer Gase zum Helium zurückdrängt. Demgemäß seien nunmehr für Helium mit Sauerstoff oder mit Jod die Kanalstrahlenbilder von Linien der zwei Seriengruppen miteinander verglichen.

In Fig. 9 ist das Bild der bewegten Intensität der Linie¹⁾ $\lambda 4472 \text{ \AA}$ für Helium mit Sauerstoff und für Helium mit Jod dar-

¹⁾ Genauer Duplet $\lambda 4471,858 - 4471,646 \text{ \AA}$. Unser Spektrograph löste indes dieses Duplet nicht mehr auf.

gestellt, in Fig. 10 das Bild der bewegten Intensität der Linie $\lambda 4388 \text{ \AA}$. für Helium mit Jod und für Helium mit ziemlich viel Sauerstoff. Dabei ist zu beachten, daß die Dispersion für $\lambda 4388 \text{ \AA}$. ($1:18,0 \text{ mm:\AA}$.) ein wenig größer als für $\lambda 4472 \text{ \AA}$. ($1:20,2 \text{ mm:\AA}$.) ist. Bei Berücksichtigung dieses Umstandes ergibt der Vergleich der zwei Figuren folgendes. Bei der Linie $\lambda 4388 \text{ \AA}$. sind in der bewegten Intensität deutlich zwei Geschwindigkeitsintervalle zu unterscheiden; ihnen entsprechen nämlich

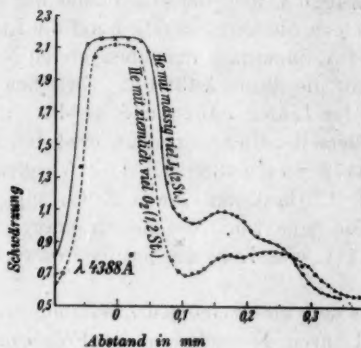


Fig. 10.

zwei Schwärzungsmaxima, welche, durch ein Minimum oder wenigstens durch einen Wendepunkt getrennt, sich gegeneinander abzeichnen. In der Kurve für Helium mit viel Sauerstoff hat sich das Intensitätsmaximum im zweiten Intervall über dasjenige im ersten erhoben, verglichen mit der Kurve für Helium mit mäßig viel Jod, bei welcher das Umgekehrte der Fall ist. Dieser Unterschied erklärt sich offenbar daraus, daß für die Sauerstoffkurve die Elektronisierung noch stärker wie für die Jodkurve zurückgedrängt war.

Ganz anders ist das Bild der bewegten Intensität für die Linie $\lambda 4472 \text{ \AA}$. in Fig. 9. Bei ihr erhebt sich ein einziges Maximum im ersten Geschwindigkeitsintervall, doch erstreckt sich sein Abhang in flachem Abfall in das Gebiet des zweiten Geschwindigkeitsintervalls unter Andeutung eines zweiten Maximums in diesem.

Beim Vergleich der Bilder der Linien $\lambda 4472 \text{ \AA}$. und

$\lambda 4388 \text{ \AA}$. erkennt man sofort für jene das Verhalten einer einwertigen, für diese das Verhalten einer zweiwertigen Linie, wie es aus den oben angestellten Überlegungen für den Fall sich folgern läßt, daß die Elektronisierung der Kanalstrahlionen zwar nicht ganz, aber doch erheblich eingeschränkt ist. Wir können somit die Folgerung ziehen, daß die *He-Linie* $\lambda 4472 \text{ \AA}$. das positiv einwertige Heliumatomion, die *He-Linie* $\lambda 4388 \text{ \AA}$. das positiv zweiwertige Heliumatomion als Träger hat.

Die Linie $\lambda 4026 \text{ \AA}$. folgt innerhalb derselben ersten Nebenserie des „Heliums“ als nächstes Glied auf die Linie $\lambda 4472 \text{ \AA}$., die Linie $\lambda 4144 \text{ \AA}$. innerhalb derselben ersten Nebenserie des „Parheliums“ auf die Linie $\lambda 4388 \text{ \AA}$. Zwischen den Kanalstrahlenbildern der Linien $\lambda 4026$ und 4144 \AA . ist darum aus Serienanalogie derselbe Unterschied zu erwarten wie zwischen den Linien $\lambda 4472$ und $\lambda 4388 \text{ \AA}$. Der Vergleich der zwei Figuren 11 und 12 bestätigt diese Erwartung in der Tat. $\lambda 4026 \text{ \AA}$. ist also eine Linie des positiv einwertigen Heliumatomions, $\lambda 4144 \text{ \AA}$. eine Linie des positiv zweiwertigen Heliumatomions.

Nun ist aus dem gesetzmäßigen Zusammenhang¹⁾ zwischen Hauptserie und ihren Nebenserien die Folgerung zu ziehen, daß die drei Serien einen und denselben Träger, nämlich ein und dasselbe Atomion als Träger haben. Für die zwei Triplet-Nebenserien des Quecksilbers ist diese Folgerung durch die Analyse des Kanalstrahlenspektrums von J. Stark, W. Hermann und S. Kinoshita²⁾, für die zwei Duplet-Nebenserien des Aluminiums auf dieselbe Weise von R. Künzer³⁾ bestätigt worden. Obwohl hier die zweite Nebenserie des Heliums bzw. des Parheliums der geringen Intensität oder Dispersion wegen nicht in derselben Weise wie die erste Nebenserie an einzelnen Gliedern untersucht werden konnte, kann darum doch kein Zweifel bestehen, daß die zweiten Nebenserien des Heliums dieselben positiv ein- bzw. zweiwertigen Atomionen als Träger haben, wie die ersten Nebenserien.

1) Vgl. J. Stark, Die element. Strahlung p. 49. S. Hirzel, Leipzig 1911.

2) J. Stark, W. Hermann u. S. Kinoshita, Ann. d. Phys. 21. p. 462. 1906.

3) Hr. R. Künzer wird seine Resultate an anderer Stelle veröffentlichen.

Nun könnten vielleicht dem Fernerstehenden Zweifel bezüglich der Zuordnung der Hauptserien kommen; er könnte zunächst fragen, ob sie nicht das neutrale Atom als Träger haben. Dem ist entgegenzuhalten, daß die bewegte Intensität

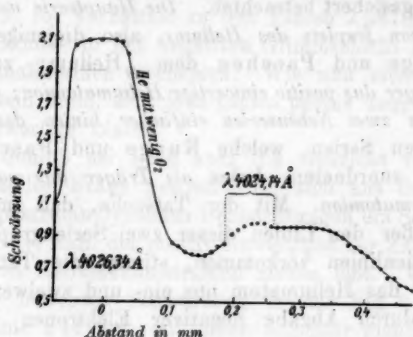


Fig. 11.

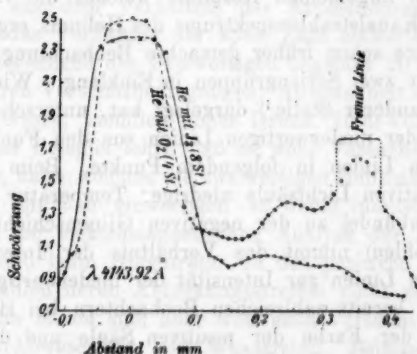


Fig. 12.

der Hauptserienlinien $\lambda 3888 \text{ \AA}$. („Helium“) und $\lambda 3965 \text{ \AA}$. („Parhelium“) nicht wächst, wenn die spez. Zahl der neutralen Kanalstrahlen vergrößert wird (vgl. § 3). Dann könnte ein Zweifler noch fragen, ob die Hauptserie nicht vielleicht höherwertigen, etwa drei- oder vierwertigen Atomionen des Heliums zuzuordnen ist. Dies ist indes durch das Resultat der elektromagnetischen Analyse der Heliumkanalstrahlen ausgeschlossen,

da Helium bei kleinen wie bei sehr großen Geschwindigkeiten nur positiv ein- und zweiwertige Atomionen zu bilden vermag.

Auf Grund aller vorstehenden Beobachtungen und Folgerungen dürfen wir folgendes Resultat über das Spektrum des Heliums als gesichert betrachten. *Die Hauptserie und die zwei Nebenserien von Duplets des Heliums*, also diejenigen Serien, welche Runge und Paschen dem „Helium“ zuordneten, *haben als Träger das positiv einwertige Heliumatomion*; *die Hauptserie und die zwei Nebenserien einfacher Linien des Heliums*, also diejenigen Serien, welche Runge und Paschen dem „Parhelium“ zuordneten, *haben als Träger das positiv zweiwertige Heliumatomion*. Mit der Tatsache, daß im Heliumspektrum außer den Linien dieser zwei Seriengruppen keine weiteren Serienlinien vorkommen, stimmt die Tatsache zusammen, daß das Heliumatom nur ein- und zweiwertige positive Ionen durch Abgabe negativer Elektronen zu bilden vermag.

Mit dem allgemeinen Resultat, welches die vorliegende Analyse des Kanalstrahlenspektrums des Heliums ergeben hat, ist eine andere schon früher gemachte Beobachtung über das Verhalten der zwei Seriengruppen in Einklang. Wie der eine von uns an anderer Stelle¹⁾ dargelegt hat, unterscheiden sich die Bogen- oder niederwertigen Linien von den Funken- oder höherwertigen Linien in folgendem Punkte. Beim Übergang von der positiven Lichtsäule niedriger Temperatur oder vom Kanalstrahlenbündel zu der negativen Glimmschicht (schnelle Kathodenstrahlen) nimmt das Verhältnis der Intensität der höherwertigen Linien zur Intensität der niederwertigen Linien zu. Nun ist bereits zahlreichen Beobachtern bei Helium der Unterschied der Farbe der positiven Säule und des Kanalstrahlenbündels von der Farbe der negativen Glimmschicht aufgefallen. Während nämlich diese grün ist, erscheinen jene in einem rötlichen Gelb. Dieser Farbenunterschied erklärt sich offenbar daraus, daß die Intensität der zweiwertigen grünen Linien $\lambda 5015$ (Hauptserie) und $\lambda 4922 \text{ \AA}$. (erste Nebenserie) im Verhältnis zu der einwertigen gelben D_2 -Linie (erste Nebenserie) des Heliums in der negativen Glimmschicht sehr

1) J. Stark, Physik. Zeitschr. 14. p. 102. 1913.

viel größer als in der positiven Säule und in den Kanalstrahlen ist. B. Strasser¹⁾ hat diesen Unterschied eingehender verfolgt und durch photographische Aufnahmen und photometrische Beobachtungen festgestellt, daß die Linien $\lambda 6678$ und 5016 \AA . im Verhältnis zu den Linien $\lambda 5876$ und 4472 \AA . vor der Kathode in der negativen Glimmschicht intensiver als in den Kanalstrahlen erscheinen. Wie nun nicht mehr überraschend sein kann, sind jene Linien positiv zweiwertige, diese positiv einwertige Linien.

Zum Schluß sei noch kurz die vielleicht von manchem Leser gestellte Frage gestreift, ob sich aus den oben mitgeteilten spektralanalytischen Beobachtungen ein Schluß auf das Verhältnis der Zahl der positiv einwertigen zur Zahl der positiv zweiwertigen Heliumkanalstrahlen ziehen läßt. Wie ein Vergleich der bewegten Schwärzung in der Fig. 9 für die einwertige Linie $\lambda 4472 \text{ \AA}$. mit einer ungefähr gleich großen bewegten Schwärzung in der Fig. 10 für die zweiwertige Linie $\lambda 4888 \text{ \AA}$. aus dem Verhältnis der Expositionszeiten folgern läßt, war das Verhältnis der spez. Zahl einwertiger Helumionen zu derjenigen der zweiwertigen ungefähr 20 : 1, natürlich unter unseren Versuchsbedingungen: Anwesenheit eines elektro-negativen Gases, ziemlich hoher Druck, 7600 Volt Kathodenfall. Dieses Beispiel lehrt, daß es wohl Versuchsbedingungen geben mag, unter welchen die zweiwertigen Heliumkanalstrahlen verglichen mit den einwertigen so wenig intensiv sind, daß sie sich in der elektromagnetischen Analyse der Beobachtung entziehen und beim Hinzutreten zu den positiven Wasserstoffmolekülstrahlen deren Ablenkungstreifen nicht merklich verstärken. Es lassen sich aber wohl auch Versuchsbedingungen herstellen (Abwesenheit von Wasserstoff, Beimischung eines elektronegativen Gases, großer Kathodenfall), unter welchen die positiv zweiwertigen Heliumkanalstrahlen auch durch die elektromagnetische Analyse nachgewiesen werden können.

Aachen, Physik. Institut d. Techn. Hochschule, Laboratorium f. anorg. Chemie, 15. Dezember 1912.

1) B. Strasser, *Ann. d. Phys.* **31**, p. 890. 1910.

(Eingegangen 23. Januar 1913.)

**7. Spektraluntersuchungen über den Lichtbogen
zwischen Kohlen bei niedrigen Drucken;
von M. La Rosa.**

Die Spektraluntersuchung des elektrischen Lichtbogens bei niedrigeren Drucken als dem atmosphärischen ist zuerst von Hagenbach¹⁾ unternommen worden. Er hat gefunden, daß bei Reduzierung des Druckes auf wenige Millimeter Quecksilber in dem Licht des Bogens sowohl die Spektren der die Elektroden bildenden Materiale wie die der Gase der Umgebung vorhanden sind.

Die Untersuchungen sind an Bogen zwischen Elektroden aus verschiedenen Materialien und in verschiedenartigen Gasen angestellt worden, doch beziehen sich die veröffentlichten Resultate auf den Bogen zwischen Kupferelektroden in Luft, Kohlesäureanhydrid und Leuchtgas.

Fabry und Buisson haben bei Gelegenheit ihrer spektroskopischen und elektrischen Untersuchungen über den Lichtbogen zwischen Metallen das Vorhandensein von zwei Bogenregimen nachgewiesen, die durch die elektrischen Umstände, wie durch die Struktur des emittierten Spektrums verschieden sind.

Das erste Regime, das bei höheren Intensitäten sehr stabil ist, ist bei gleicher Länge des Lichtbogens und gleicher Stärke des Speisungsstromes begleitet von kleineren Potentialdifferenzen, als sie beim zweiten Regime auftreten. Bei allmählicher Herabsetzung der Stromstärke beobachtet man bei einem gewissen Punkt eine plötzliche Veränderung in den Potentialen, die den Übergang aus dem ersten in das zweite Regime zu erkennen gibt.

Nun zeigt bei dem ersten Regime der Lichtbogen nur die Spektren der die Elektroden bildenden Metalle, während beim

1) A. Hagenbach, *Physik. Zeitschr.* 10. p. 649. 1909.

zweiten neben diesen, die — z. B. durch das Verschwinden der Funkenlinien aus der Nachbarschaft der positiven Elektrode — etwas verändert sind, den Gasen der Umgebung angehörige Spektren auftreten.¹⁾

Da dies zweite Regime bei immer niedrigeren Drucken immer stabiler als das erste wird, so werden die Beobachtungen Hagenbachs bestätigt und besser präzisiert.

Die Versuche sind hauptsächlich an einem Lichtbogen zwischen Eisenelektroden gemacht und nur in einigen Teilen auf andere Metalle und die Kohle ausgedehnt worden.

In neuerer Zeit hat Barnes zuerst die charakteristischen Eigenschaften des Lichtbogens zwischen Kohle- und Magnesiumelektroden bei niedrigem Druck und dann die Spektren des Lichtbogens zwischen Aluminium-, Kupfer-, Magnesiumelektroden unter den gleichen Bedingungen studiert. Er gibt an, daß in diesen Spektren außer den gewöhnlichen Banden, die auf Verbindungen der genannten Metalle mit Sauerstoff zurückgeführt werden, weitere Banden auftreten, die meist Wasserstoffverbindungen zugeschrieben werden; überdies nimmt bei Abnahme des Druckes das Spektrum der Elektroden ein Aussehen an, das zwischen dem des Bogens und dem des Funkens in der Mitte steht. Außerdem bestätigt er, daß bei diesen niedrigen Drucken zusammen mit denen der Elektroden den Gasen der Umgebung angehörige Spektralelemente wie z. B. die Stickstoffbanden auftreten.

Da ich vor einiger Zeit Gelegenheit hatte, einen Teil des Spektrums des Lichtbogens zwischen Kohlen bei verschiedenen Drucken zu photographieren, habe ich analoge Erscheinungen zusammen mit einigen interessanten Eigentümlichkeiten beobachten können, über die ich in der vorliegenden Mitteilung berichte, da ich sie von anderen nicht beschrieben gefunden habe.

Bei meinen Versuchen bediente ich mich einer Lampe mit geeigneten Kohlen mit automatischem Regulator (mit einer einzigen hintergeschalteten Drahtrolle) in einer großen, luftdicht abgeschlossenen Glasglocke, die ich in einer früheren Arbeit²⁾

1) C. Fabry u. H. Buisson, *Compt. rend.* 146. p. 1143. 1908; *Journ. de Phys.* 9. p. 929. 1910.

2) M. La Rosa, *Nuov. Cim.* 20. 1910.

angedeutet habe. Die optische Aufstellung war dieselbe, deren ich mich bei anderen Gelegenheiten¹⁾ bedient habe.

Bei Verdünnung der Luft in der Glasglocke bis zu einem Druck von wenigen Zentimetern Quecksilber zeigt der Lichtbogen keine bemerkenswerten Änderungen, weder unter dem elektrischen noch unter dem optischen Gesichtspunkte.

Alles was bei aufmerksamer Verfolgung der Angaben des eingeschalteten Amperemeters und des an die Pole des Lichtbogens geschalteten Voltmeters wahrgenommen werden kann, ist eine kleine Verminderung des Potentialunterschiedes, die eintritt, obwohl die Stärke nahezu konstant bleibt und die Länge etwas zunimmt. Dies bezeichnet, daß der Durchgang des Stromes durch die luftförmige Masse in dem Maße, wie der Druck abnimmt, immer mehr erleichtert wird.

Die einzigen Eigentümlichkeiten, die in dem Spektrum des unter diesen Bedingungen ausgestrahlten Lichtes wahrgenommen werden können, sind eine merkliche Abschwächung der Cyanbanden namentlich der zweiten Gruppe und eine größere Stärke der Linien der Metallverunreinigungen in der die negative Kohle einhüllenden Flamme, die in dem Maße, wie der Druck abnimmt, immer ausgedehnter wird.

Bei noch weiterer Herabsetzung des Druckes der den Lichtbogen umgebenden Luft bis auf wenige Millimeter Quecksilber ändert dieser allmählich sein Aussehen; er zeigt nämlich nicht mehr gut distinkt und scharf begrenzt die beiden Regionen, Kern (gebildet durch die beiden Flammen, die Anoden- und die Kathodenflamme) und Mantel; der Mantel wird fast unsichtbar, während der Kern sich in eine diffuse leuchtende Masse verwandelt, in der verschiedene Teile unterschieden werden können; und zwar an der Kathode eine kleine stark glänzende Region, die den Auflagepunkt des Bogens auf der Kohle bildet, und einen kleinen von der ersten ausgehenden weniger leuchtenden Büschel; an der Anode ebenfalls eine kleine, stark glänzende Region, die den Ansatzpunkt des Bogens bildet, auf die zuerst ein kleiner dunkler Zwischenraum und dann eine leuchtende Region mit diffusen Umrissen, die von dem von der Kathode ausgehenden Büschel durch einen

1) M. La Rosa, Ann. d. Phys. 29. p. 249. 1909.

zweiten dunklen Zwischenraum, der größer ist als der erste, getrennt ist.

Im großen und ganzen nimmt der Lichtbogen annähernd das wohl bekannte charakteristische Aussehen der Entladungen bei niedrigem Druck an.

Unter diesen Verhältnissen erreicht er etwas größere Längen, als er bei höheren Drucken zeigt, und im ganzen ist sein Leuchten wie auch das der Elektroden sehr vermindert.

Alle diese Eigentümlichkeiten lassen sich gut beobachten entweder durch direkte Betrachtung des Lichtbogens durch geeignete Filter oder durch Auffangen seines Bildes (das bei der benutzten optischen Aufstellung auf die Ebene des Spaltes projiziert wurde) auf einem weißen Schirme. In diesem Fall erkennt man auf den ersten Blick eine Farbveränderung der leuchtenden Masse, die sich blaßblau nach dem Grün hinneigend, anstatt wie gewöhnlich blauviolett zeigt.

Offenbar entspricht dieses Aussehen einem neuen Regime, in das der Lichtbogen bei Verminderung des Druckes spontan übergeht.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß dieser Regimewechsel des Bogens ohne bruske Variationen in den ihn charakterisierenden elektrischen Elementen eintritt. So zeigten unter meinen Versuchsbedingungen (bei denen wegen des Typus des elektromagnetischen Regulators, mit dem die Lampe ausgerüstet ist, das Verhältnis $i = \text{const.}$ betrachtet werden kann)¹⁾ die Messungsapparate der elektrischen Elemente fast keine Variation an, während der Bogen das Regime wechselte, und die Länge, das einzige veränderliche Element, wuchs allmählich. Z. B. wurde bei einem Versuch erhalten:

	i	V	L
Atmosphärendruck	5,1 Amp.	54 Volt	2,5 mm
Druck 5 mm Hg	5,2 „	53 „	14 „

1) Wie bereits erwähnt, hat diese Regelungsvorrichtung nur eine hintergeschaltene Drahtrolle, die durch Anziehen eines Eisenkernes die Kohlen entfernt. Die sich entgegenstellende Kraft ist hauptsächlich durch eine lange Spiralfeder gegeben, die sich bei erloschenem Bogen bereits unter einer großen Deformation befindet.

Es ist jedoch außer Zweifel, daß die beschriebenen Erscheinungen wirklich einem von dem des gewöhnlichen Lichtbogens verschiedenen Regime entsprechen; davon habe ich mich durch folgenden Versuch vergewissert: Bei Änderung des Widerstandes des Speisungstromkreises, und zwar bei geringer Erhöhung desselben, veränderte der Lichtbogen plötzlich sein Aussehen — d. h. er wurde wieder kurz mit scharfen Umrissen usw. — und plötzlich veränderte sich auch der Potentialunterschied an seinen Polen. So habe ich bei 5 mm Druck erhalten:

Äußerer Widerstand	i	V	L
ca. 19 Ohm	5,1 Amp.	53 Volt	14 mm
„ 22 „	5,3 „	34 „	ca. 2 „

Bei Zurückbringung des Widerstandes auf seinen ursprünglichen Wert stellte sich das andere Regime wieder her und zwar mit denselben Werten i , V , L wie vorher.

Die elektrischen Bedingungen, unter denen der Regimewechsel erfolgt, sind aufs engste mit dem Druck des Raumes verknüpft, in dem der Bogen angezündet wird. So persistierte bei einem anderen Versuch, wo der umgebende Druck 13 mm betrug, noch das erste Regime, als der Widerstand des Stromkreises bereits auf 13,5 Ohm reduziert war; bei diesem Widerstand konnte sowohl das eine wie das andere Regime auftreten, das erste schien aber stabiler.

Das Spektrum des Lichtes, das der Bogen in diesem zweiten Regime emittiert, weicht durch folgende Eigentümlichkeiten von dem des unter den gewöhnlichen Verhältnissen ausgestrahlten Lichtes ab:

1. Eine andere Verteilung der Intensitäten unter den Bestandteilen des Spektrums des gewöhnlichen Lichtbogens.
2. Die Anwesenheit von Elementen, die in diesem Spektrum nicht auftreten.

Beim Vergleich einer Photographie des Bogenspektrums in dem ersten Regime mit einer solchen des Bogens im zweiten Regime, die derart gewählt ist, daß die Banden des Kohlen-

stoffs in beiden dieselbe Stärke bei grober Schätzung¹⁾ haben, sieht man, daß in der zweiten die Cyanbanden sich viel schwächer als in der ersten zeigen. Die Abschwächung erfolgt jedoch nicht in gleichem Maße für sämtliche Gruppen. Stark abgeschwächt ist die zweite Gruppe (die erste ist nicht photographiert worden), von der beim Druck von einigen Millimetern auch die Köpfe fast nicht mehr wahrnehmbar sind; die anderen (III. und IV.) sind auch etwas abgeschwächt, lassen aber immer zusammen mit den Köpfen viele von den Linien, aus denen sie zusammengesetzt sind, erkennen.

Aus demselben Vergleich ist zu entnehmen, daß auch die Spektren der Metallverunreinigungen sehr abgeschwächt sind; von ihnen sind bei Druck von wenigen Millimetern nur wenige Linien wie *D* des Natriums und *g*, *H*, *K* des Calciums sichtbar.

Die auffallendste Eigentümlichkeit aber, die unter diesen Bedingungen beobachtet wird, ist geboten durch die Anwesenheit der Banden, die gewöhnlich Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff zugeschrieben werden.²⁾ Bekanntlich sind diese Banden in den Flammen der Kohlenwasserstoffe, bei den elektrischen Entladungen in Alkohol und einigen flüssigen Kohlenwasserstoffen und bei gewissen Entladungen mit Hochfrequenzströmen in Leuchtgas bei niedrigem Druck beobachtet worden; bis jetzt aber sind sie nie im Lichtbogen gefunden worden.

Arbeitet man bei einem Druck von einigen Millimetern Quecksilber, so treten zusammen mit diesen Banden, stark glänzend, die Linien H_{α} , H_{β} , H_{γ} des ersten Spektrums des Wasserstoffs auf und ihre Intensität erscheint größer als die, welche alle übrigen Spektralelemente aufweisen. Bei höheren Drucken, 1—2 cm, werden noch gut die Banden *C* + *H* beobachtet, während die Linien des *H* (H_{γ} verschwindet) so schwach werden, daß sie bei der Untersuchung der Spektrographie ganz und gar entgehen könnten, wenn nicht schon vorher die Aufmerksamkeit auf sie gelenkt worden wäre.

1) Die unter den Bedingungen des zweiten Regimes notwendige Belichtungsdauer war (drei und auch mehr als dreimal) länger als die, die beim ersten genügt.

2) Vgl. H. Kayser, Handb. d. Spektr. 5. p. 231 ff.

Die Anwesenheit dieser Wasserstofflinien im Spektrum des Lichtbogens zwischen Kohlen ist andersmal festgestellt worden, sei es beim Leiten eines Wasserstoff- oder Wasserdampfstromes auf den Bogen, oder beim Fallenlassen einiger Tropfen Wasser auf eine der Kohlen oder beim Anzünden des Bogens in einer Wasserstoffatmosphäre. Bei unseren Versuchen aber ist diese Feststellung besonders wichtig, da sie mit der Hypothese in gutem Einklang steht, die die vorerwähnten Banden auf Verbindungen von der Form $C + H$ zurückführt.

Jedenfalls habe ich mich vergewissern wollen, ob es möglich wäre, die Entstehung dieser Banden ohne gleichzeitiges Auftreten des Wasserstoffspektrums zu erhalten.

Ich habe deshalb folgenden Versuch angestellt:

Mit großer Sorgfalt habe ich den Raum, in dem die Lampe eingeschlossen war, durch sechsmaliges Waschen mit trockener (durch einen dreifachen Exsikkator mit Chlorcalcium, Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid geschickter) Luft getrocknet und in der gleichen Zeit den Bogen angezündet gehalten, um die Enden der Elektroden von eventuell eingeschlossenen Wasser- oder Wasserstoffspuren zu befreien. Auf diese Weise habe ich die wichtigste Quelle des Wasserstoffs, der sich in dem Spektrum bemerkbar machte, zu beseitigen gesucht.

Nach diesen Vorsichtsmaßregeln aber zeigte die bei ca. 2 mm Druck aufgenommene Spektrographie zusammen mit den Banden $C + H$ noch äußerst glänzend auch die Wasserstofflinien. Bei höheren Drucken verschwanden diese Linien fast ganz, wie bei den Versuchen mit feuchter Luft.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß die kleinen für die Spektralreaktion erforderlichen Wasserstoffmengen aus der Zersetzung von in den Elektroden enthaltenen und durch den Fabrikationsprozeß darin zurückgelassenen Kohlenwasserstoffspuren stammen.

Unter den gewöhnlichen Bedingungen des Lichtbogens emittieren diese Verbindungen nicht, wahrscheinlich infolge der Unfähigkeit von seiten dieser Entladungsform, sie zur Emission zu bringen; bei niedrigen Drucken fänden sie günstigere Bedingungen in der Entladung und machten sich sowohl durch die Banden $C + H$ wie durch die Wasserstofflinien bemerkbar.

Sehr interessant ist die Tatsache, daß kleine Druckänderungen in der Umgebung, in der der Bogen angezündet wird, durch die in diesem unter dem elektrischen Gesichtspunkt nur unmerkliche Wirkungen hervorgerufen werden, genügen, um den Übergang von einem Zustand, in dem die Emission der Banden $C+H$ oder der Wasserstofflinien in ihrer ganzen Vollheit stattfindet, in einen anderen, in dem die Emission nicht mehr erfolgt, zu erhalten.

Dies führt uns zur Annahme, daß der Bogen bei einem Druck von ca. 2 cm nicht derselbe ist wie bei einem Druck von 1 cm, und dieser nicht derselbe wie bei einem Druck von 5 mm; das Spektroskop benachrichtigt uns in der Tat, daß, während beim ersten die notwendigen Bedingungen für die Emission des Zentrums der Banden $C+H$ und der Wasserstofflinien fehlen, beim zweiten bereits die Bedingungen erreicht sind, die zur Emission jenes Zentrums ($C+H$) erforderlich sind, aber noch nicht die, die für das andere (H) benötigt werden; erst beim dritten werden auch letztere erreicht.

Unter dem elektrischen Gesichtspunkt dagegen kann uns nichts oder fast nichts eine erfolgte Änderung erkennen lassen.

Und es ist nicht möglich, die Spektralunterschiede auf Schwankungen in der Zusammensetzung der Umgebung, in der sich der Lichtbogen befindet, zurückzuführen, d. h. z. B. das völlige oder fast völlige Fehlen der Wasserstofflinien dem Fehlen dieses Körpers infolge ausgebliebener Dissoziation der Kohlenwasserstoffe, von denen er herrührt, zuzuschreiben. Folgender Versuch beseitigt jeglichen Zweifel darüber:

In die Glasglocke, die die Lampe einschloß, brachte ich ein Stückchen angezündeten Phosphor und, nachdem ich so den Sauerstoff entfernt hatte, leitete ich Wasserstoff bis zur Wiederherstellung des atmosphärischen Druckes ein, darauf zündete ich nach Reduzierung des Gesamtdruckes auf ungefähr eine halbe Atmosphäre¹⁾ den Bogen an.

Das unter diesen Bedingungen erhaltene Spektrum zeigte äußerst schwache $C+H$ -Banden und fast keine Spur der Wasserstofflinien.

1) Diese partielle Verdünnung war notwendig, um den Bogen zu einem recht stabilen zu machen.

Wurde aber der Druck dieser den Bogen umhüllenden Atmosphäre ohne Änderung ihrer Zusammensetzung noch weiter herabgesetzt, so trat das Spektrum dieses Körpers wiederum äußerst glänzend auf; und dieses Mal bei einem etwas höheren Druck als dem, der zum Auftreten derselben Linien bei den Versuchen in Luft erforderlich war.

Dies erscheint natürlich, wenn man bedenkt, daß der Lichtbogen in Wasserstoff andere Eigenschaften hat als der in Luft, wie eine steiler abfallende Charakteristik, größere Potentialunterschiede und, wie man direkt feststellen kann, eine größere Leichtigkeit des Regimewechsels.

Die beschriebenen Resultate würden also zur Aufstellung mehrerer Lichtbogenregime führen, die durch die elektrische Untersuchung nicht alle scharf unterscheidbar sind, wohl aber vollkommen charakterisierbar unter dem spektralen Gesichtspunkt. Sie erläutern noch einmal die Feinheit der spektroskopischen Methode als Untersuchungsmittel, namentlich auf diesem schwierigen Gebiet des Studiums der ganzen (wahrscheinlich langen) Reihe verschiedener Zustände, durch die das komplexe Phänomen der elektrischen Entladung in Gasen hindurchgeht.

Palermo, Physik. Institut d. kgl. Universität.

(Eingegangen 10. Januar 1913.)

**8. Einige Argumente
für die Annahme einer molekularen Agitation
beim absoluten Nullpunkt;
von A. Einstein und O. Stern.**

Der Ausdruck für die Energie eines Resonators lautet nach der ersten Planckschen Formel:

$$(1) \quad E = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1},$$

nach der zweiten:

$$(2) \quad E = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{h\nu}{2}.$$

Der Grenzwert für hohe Temperaturen wird, wenn wir die Entwicklung von $e^{\frac{h\nu}{kT}}$ mit dem quadratischen Gliede abbrechen, für (1):

$$\lim_{T \rightarrow \infty} E = kT - \frac{h\nu}{2},$$

für (2):

$$\lim_{T \rightarrow \infty} E = kT.$$

Die Energie als Funktion der Temperatur, wie sie in Fig. 1 dargestellt ist, beginnt also nach Formel (1) für $T = 0$ mit Null, dem von der klassischen Theorie geforderten Werte, bleibt aber bei hohen Temperaturen ständig um das Stück $h\nu/2$ kleiner als dieser. Nach Formel (2) hat der Resonator beim absoluten Nullpunkt die Energie $h\nu/2$, im Widerspruch zur klassischen Theorie, erreicht aber bei hohen Temperaturen asymptotisch die von dieser geforderte Energie. Dagegen ist der Differentialquotient der Energie nach der Temperatur, d. h. die spezifische Wärme, in beiden Fällen gleich.

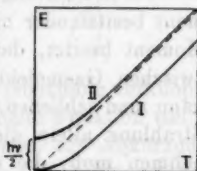


Fig. 1.

Für Gebilde mit unveränderlichem ν sind diese Formeln also gleichwertig, während die Theorie solcher Gebilde, deren ν für verschiedene Zustände verschiedene Werte hat, durch die Annahme einer Nullpunktsenergie wesentlich beeinflusst wird. Der ideale Fall wäre der eines aus monochromatischen Gebilden bestehenden Systems, dessen ν -Wert unabhängig von der Temperatur willkürlich geändert werden kann. Die Abhängigkeit der Energie von der Frequenz bei konstanter Temperatur würde wesentlich von der Existenz einer Nullpunktsenergie abhängen. Leider liegen Erfahrungen über ein derartiges Gebilde nicht vor. Wohl aber kennen wir in den rotierenden Gasmolekülen Gebilde, deren thermische Bewegungen mit denen monochromatischer Gebilde eine weitgehende Ähnlichkeit aufweisen¹⁾, und bei welchen die mittlere Frequenz mit der Temperatur veränderlich ist. An diesen Gebilden ist also die Berechtigung der Annahme einer Nullpunktsenergie in erster Linie zu prüfen. Im folgenden soll zunächst untersucht werden, inwiefern wir aus der Planckschen Formel auf das theoretische Verhalten solcher Gebilde Rückschlüsse ziehen können.

Die spezifische Wärme des Wasserstoffs bei tiefen Temperaturen.

Es handelt sich um die Frage, wie die Energie der Rotation eines zweiatomigen Moleküls von der Temperatur abhängt. Analog wie bei der Theorie der spezifischen Wärme fester Stoffe sind wir zu der Annahme berechtigt, daß die mittlere kinetische Energie der Rotation davon unabhängig ist, ob das Molekül in Richtung seiner Symmetrieachse ein elektrisches Moment besitzt oder nicht. Im Falle, daß das Molekül ein solches Moment besitzt, darf es das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Gasmolekülen und Strahlung nicht stören. Hieraus kann man schließen, daß das Molekül unter der Einwirkung der Strahlung allein dieselbe kinetische Energie der Rotation annehmen muß, die es durch die Zusammenstöße mit anderen Molekülen erhalten würde. Die Frage ist also, bei welchem

1) Hierauf hat zuerst Nernst aufmerksam gemacht, vgl. Zeitschr. f. Elektroch. 17. p. 270 u. 825. 1911.

Mittelwerte der Rotationsenergie sich ein träger, starrer Dipol mit Strahlung von bestimmter Temperatur im Gleichgewicht befindet. Wie die Gesetze der Ausstrahlung auch sein mögen, so wird doch wohl daran festzuhalten sein, daß ein rotierender Dipol doppelt so viel Energie pro Zeiteinheit ausstrahlt als ein eindimensionaler Resonator, bei dem die Amplitude des elektrischen und mechanischen Moments gleich dem elektrischen und mechanischen Moment des Dipols ist. Analoges wird auch von dem Mittelwert der absorbierten Energie gelten. Machen wir nun noch die vereinfachende Näherungsannahme, daß bei gegebener Temperatur alle Dipole unseres Gases gleich rasch rotieren, so werden wir zu dem Schluß geführt, daß im Gleichgewicht die kinetische Energie eines Dipols doppelt so groß sein muß, wie die eines eindimensionalen Resonators von gleicher Frequenz. Bei den gemachten Annahmen können wir die Ausdrücke (1) bzw. (2) direkt zur Berechnung der kinetischen Energie eines mit zwei Freiheitsgraden rotierenden Gasmoleküls anwenden, wobei bei jeder Temperatur zwischen E und ν die Gleichung

$$E = \frac{J}{2} (2\pi\nu)^2$$

besteht (J Trägheitsmoment des Moleküls).

So ergibt sich für die Energie der Rotation pro Mol:

$$(3) \quad E = N_0 \cdot \frac{J}{2} (2\pi\nu)^2 = N_0 \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

bzw.

$$(4) \quad E = N_0 \cdot \frac{J}{2} (2\pi\nu)^2 = N_0 \left(\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{h\nu}{2} \right).$$

Da nun ν und T durch eine transzendente Gleichung verknüpft sind, ist es nicht möglich, dE/dT als explizite Funktion von T auszudrücken, sondern man erhält, falls man zur Abkürzung $2\pi^2 J = p$ setzt, als Formel für die spezifische Wärme der Rotation:

$$(5) \quad c_r = \frac{dE}{dT} = \frac{dE}{d\nu} \cdot \frac{d\nu}{dT} = N_0 2p\nu \frac{\nu}{T \left(1 + \frac{kT}{p\nu^2 + h\nu} \right)}$$

bzw.

$$(6) \quad c_r = \frac{dE}{dT} = \frac{dE}{d\nu} \cdot \frac{d\nu}{dT} = N_0 2p\nu \frac{\nu}{T \left(1 + \frac{kT}{p\nu^2 - \frac{h^2}{4p}} \right)},$$

wobei ν und T durch die Gleichung:

$$(5a) \quad T = \frac{h}{k} \frac{\nu}{\ln \left(\frac{h}{p\nu} + 1 \right)}$$

bzw.

$$(6a) \quad T = \frac{h}{k} \frac{\nu}{\ln \left(\frac{h}{p\nu - \frac{h}{2}} + 1 \right)}$$

verbunden sind. In Fig. 2 stellt die Kurve I die auf Grund von (6) und (6a) berechnete spezifische Wärme dar, wobei p

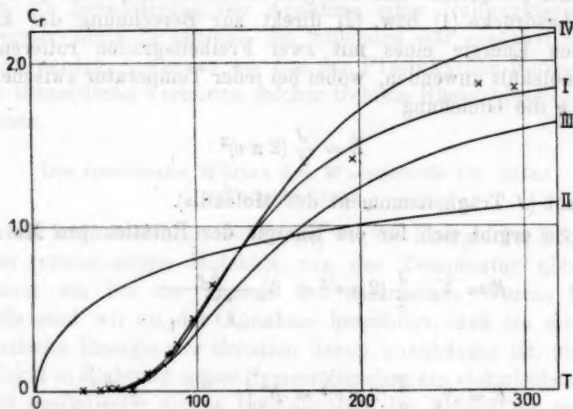


Fig. 2.

den Wert $2,90 \cdot 10^{-40}$ hat;¹⁾ Kurve II ist aus (5) und (5a) mit Hilfe von $p = 2 \cdot 10^{-40}$ berechnet. Die Kreuzchen bezeichnen die von Eucken²⁾ gemessenen Werte. Wie man sieht, zeigt die Kurve II einen Verlauf, der mit den Versuchen in völligem

1) Berechnet man den zu diesem Trägheitsmoment gehörigen Moleküldurchmesser, so ergibt er sich zu $9 \cdot 10^{-9}$, etwa halb so groß, als der gastheoretisch ermittelte Wert.

2) Eucken, Sitzungsber. d. preuß. Akad. p. 141. 1912.

Widerspruch steht, während Kurve I, die auf der Annahme einer Nullpunktsenergie basiert, die Resultate der Messungen in vorzüglicher Weise wiedergibt. Um festzustellen, welchen Wert nach Formel (4) ν für die Grenze $T = 0$ annimmt, schreiben wir (4) in folgender Form:

$$e^{\frac{h\nu}{kT}} = \frac{h}{p\nu - \frac{h}{2}} - 1 = \frac{p\nu + \frac{h}{2}}{p\nu - \frac{h}{2}}$$

Dann sieht man, daß für $T = 0$ ν nicht gleich Null werden kann, da die rechte Seite dann gegen -1 konvergieren würde, während auf der linken eine Potenz von e steht. Es muß also für $\lim T = 0$ ν endlich bleiben, und zwar muß die rechte Seite ebenso wie die linke gegen ∞ konvergieren, es muß daher $p\nu_0 - h/2 = 0$ sein, falls wir mit ν_0 den Grenzwert von ν für $T = 0$ bezeichnen. Es ist also $\nu_0 = h/2p$. Im vorliegenden Falle ergibt sich ν_0 zu $11,3 \cdot 10^{12}$. Der Wert von ν ändert sich zunächst auch sehr wenig mit steigender Temperatur; so ist bei 102° abs. $\nu = 11,4 \cdot 10^{12}$, bei 189° $\nu = 12,3 \cdot 10^{12}$, bei 323° $\nu = 14,3 \cdot 10^{12}$. Dies erklärt nun, weshalb Eucken seine Messungen verhältnismäßig noch am besten durch die einfache Einsteinsche Formel mit von der Temperatur unabhängigem ν (Kurve III, Fig. 2) darstellen konnte. Jedoch sieht man, daß auch diese Formel, namentlich bei höheren Temperaturen, versagt, abgesehen davon, daß ohne die Annahme der Nullpunktsenergie die Konstanz von ν völlig unverständlich bleibt. Man sieht also, daß die spezifische Wärme des Wasserstoffs die Existenz einer Nullpunktsenergie wahrscheinlich macht, und es handelt sich nur noch darum, zu prüfen, wie weit der spezielle Wert von $h\nu/2$ als gesichert anzusehen ist. Da nun in der folgenden Untersuchung über das Strahlungsgesetz der Betrag der Nullpunktsenergie zu $h\nu$ angenommen werden muß, haben wir die spezifische Wärme des Wasserstoffs auch für diese Annahme berechnet ($p = 5,60 \cdot 10^{-40}$, Kurve IV, Fig. 2). Es ist ersichtlich, daß die Kurve bei höheren Temperaturen zu steil und zu hoch ist. Andererseits ist zu bemerken, daß bei Berücksichtigung der Geschwindigkeitsverteilung unter den Molekülen die Kurve jedenfalls etwas flacher ausfallen dürfte. Es ist demnach zwar unwahrschein-

lich, aber nicht mit Sicherheit auszuschließen, daß die Nullpunktsenergie den Wert $h\nu$ besitzt.¹⁾

Die Ableitung des Strahlungsgesetzes.

Im folgenden soll gezeigt werden, wie sich auf Grund der Annahme einer Nullpunktsenergie die Plancksche Strahlungsformel in ungezwungener, wenn auch nicht ganz strenger Weise ableiten läßt, und zwar ohne jede Annahme über irgendwelche Diskontinuitäten. Der Weg, den wir hierzu einschlagen, ist im wesentlichen derselbe, den Einstein und Hopf²⁾ in einer vor 2 Jahren erschienenen Abhandlung benutzten. Wir betrachten die fortschreitende Bewegung eines freibeweglichen Resonators, der etwa an einem Gasmolekül festsetzt, unter dem Einflusse eines ungeordneten Strahlungsfeldes. Im thermischen Gleichgewicht muß dann die mittlere kinetische Energie, die das Gasmolekül durch die Strahlung erhält, gleich derjenigen sein, die es durch Zusammenstöße mit anderen Molekülen bekommen würde. Man erhält so den Zusammenhang zwischen der Dichte der schwarzen Strahlung und der mittleren kinetischen Energie einer Gasmolekel, d. h. der Temperatur. Einstein und Hopf finden auf diese Weise das Rayleigh-Jeanssche Gesetz. Wir wollen nun dieselbe Be-

1) Nimmt man die Entropie rotierender Gebilde gleich der fester Stoffe nach dem Nernstschen Theorem für $T = 0$ zu Null an, so ergibt sich der gesamte von der Rotation der zweiatomigen Moleküle herührende Anteil der Entropie eines Mols zu

$$S_r = \int_0^T \frac{c_r}{T} dT = \int_{\nu_0}^{\nu} \ln \frac{\nu + \nu_0}{\nu - \nu_0} d\nu = \frac{2 p \nu^2}{T} + k \ln \left[\left(\frac{p \nu}{h} \right)^2 - 1 \right].$$

Für hohe Temperaturen wird:

$$S_r = R \ln T + 2R + R \ln \frac{2 \pi^2 J k}{h^2}.$$

Nach Sackur (Nernst-Festschrift p. 414. 1912) ist die Entropiekonstante der Rotation:

$$R + R \ln \frac{16 \pi^2 J k}{h^2},$$

in der Hauptsache, nämlich dem Ausdruck Jk/h^2 , mit dem obigen Ausdruck übereinstimmend. Dasselbe Resultat erhält man übrigens, wenn man für c_r nicht Formel (5), sondern Formel (6) einsetzt.

2) A. Einstein u. L. Hopf, Ann. d. Phys. 33. p. 1105—1115. 1910.

trachtung unter der Annahme einer Nullpunktsenergie durchführen. Der Einfluß, den die Strahlung ausübt, läßt sich nach Einstein und Hopf in zwei verschiedene Wirkungen zerlegen. Erstens einmal erleidet die geradlinig fortschreitende Bewegung des Resonatormoleküls eine Art Reibung, veranlaßt durch den Strahlungsdruck auf den bewegten Oszillator. Diese Kraft K ist proportional der Geschwindigkeit v , also $K = -Pv$, wenigstens falls v klein gegen die Lichtgeschwindigkeit ist. Der Impuls, den das Resonatormolekül in der kleinen Zeit τ , während deren sich v nicht merklich ändern soll, erhält, ist also $-Pv\tau$. Zweitens erteilt die Strahlung dem Resonatormolekül Impulsschwankungen Δ , die von der Bewegung des Moleküls in erster Annäherung unabhängig und für alle Richtungen gleich sind, so daß nur ihr quadratischer Mittelwert $\overline{\Delta^2}$ während der Zeit τ für die kinetische Energie maßgebend ist. Soll nun diese den von der statistischen Mechanik geforderten Wert $k(T/2)$ besitzen (der Oszillator soll der Einfachheit halber nur in der x -Richtung beweglich sein und nur in der z -Richtung schwingen), so muß nach Einstein und Hopf (l. c. p. 1107) folgende Gleichung gelten:

$$\overline{\Delta^2} = 2kTP\tau.$$

Was nun die Berechnung von P anlangt, so können wir annehmen, daß hierfür nur die von der Strahlung selbst angeregten Schwingungen in Betracht kommen, und daß man diese so berechnen kann, als ob die Nullpunktsenergie nicht vorhanden wäre. Wir können also den von Einstein und Hopf berechneten Wert (l. c. p. 1111):

$$P = \frac{8c\sigma}{10\pi\nu} \left(\varrho - \frac{\nu}{3} \frac{d\varrho}{d\nu} \right)$$

benutzen.

Um nun $\overline{\Delta^2}$ zu berechnen, setzen wir (l. c. p. 1111) den Impuls, welchen der Oszillator während der Zeit τ in der x -Richtung erfährt:

$$J = \int_0^\tau k_x dt = \int_0^\tau \frac{\partial E_x}{\partial x} f dt,$$

wobei f das Moment des Oszillators ist. Wir wollen zunächst nur den Fall betrachten, daß die Energie der durch die Strah-

lung angeregten Schwingung zu vernachlässigen ist gegen die Nullpunktsenergie des Resonators, was bei genügend tiefen Temperaturen sicher erlaubt ist. Bezeichnen wir mit f_0 das maximale Moment des Resonators, so ist:

$$f = f_0 \cos \frac{2\pi n_0 t}{T},$$

wobei T eine große Zeit und $n_0/T = \nu_0$ die Frequenz des Resonators ist. $\partial \mathcal{E}_z / \partial x$ setzen wir als Fouriersche Reihe an:

$$\frac{\partial \mathcal{E}_z}{\partial x} = \sum C_n \cos \left(2\pi n \frac{t}{T} - \vartheta_n \right).$$

Dann wird:

$$J = \int_0^T \sum C_n \cos \left(2\pi n \frac{t}{T} - \vartheta_n \right) f_0 \cos \left(2\pi n_0 \frac{t}{T} \right) dt \\ = f_0 \sum C_n \frac{T}{2\pi(n_0 - n)} \sin \left(\pi \frac{n_0 - n}{T} \tau \right) \cdot \cos \left(\pi \frac{n_0 - n}{T} \tau - \vartheta_n \right),$$

da das mit $1/n_0 + n$ behaftete Glied wegfällt, weil $n_0 + n$ eine sehr große Zahl ist. Setzt man nun $n/T = \nu$ und quadriert, so wird:

$$\overline{J^2} = \overline{\Delta^2} = f_0^2 \overline{C_n^2} \frac{T}{8} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \pi(\nu_0 - \nu) \tau}{[\pi(\nu_0 - \nu)]^2} d\nu,$$

oder:

$$\overline{\Delta^2} = \frac{1}{8} f_0^2 \cdot \overline{C_n^2} T \cdot \tau.$$

Nun ist (l. c. p. 1114):

$$\overline{C_n^2} T = \frac{64}{15} \frac{\pi^2 \nu^2}{c^2} \rho.$$

Also ist:

$$\overline{\Delta^2} = \frac{8}{15} \frac{\pi^2 \nu^2}{c^2} \rho \tau \cdot f_0^2.$$

Besitzt nun der Resonator die Nullpunktsenergie $h\nu^1$, so ist:

$$\frac{1}{2} K f_0^2 = h\nu^2 \text{ oder } f_0^2 = \frac{2h\nu}{K} = \frac{3}{8} \frac{h\sigma c^2}{\pi^4 \nu^3}.$$

1) Es hat sich gezeigt, daß bei der hier skizzierten Rechnungsweise die Nullpunktsenergie gleich $h\nu$ gesetzt werden muß, um zur Planckschen Strahlungsformel zu gelangen. Spätere Untersuchungen müssen zeigen, ob die Diskrepanz zwischen dieser Annahme und der bei der Untersuchung über den Wasserstoff zugrunde gelegten Annahme bei strengerer Rechnung verschwindet.

2) M. Planck, Wärmestrahlung 6. Aufl. p. 112 (Gleichung (168)).

Mithin ist:

$$\overline{A^2} = \frac{1}{5\pi} h c \sigma \varrho \tau.$$

Setzt man dies in die Gleichung

$$\overline{A^2} = 2 k T P \tau$$

ein, so gelangt man zum Wienschen Strahlungsgesetz. Wir wollen hier jedoch gleich die Voraussetzung, daß die durch die Strahlung angeregte Schwingung des Resonators zu vernachlässigen sei, aufgeben. Nehmen wir nun an, daß die Energie der dem Resonator von der Strahlung erteilten Schwingungen Impulsschwankungen liefert, die von den der Nullpunktsenergie entsprechenden Schwankungen unabhängig sind, so können wir den quadratischen Mittelwert beider Impulsschwankungen addieren.¹⁾ Wir haben also zu dem oben berechneten Wert für $\overline{A^2}$ noch den von Einstein und Hopf (l. c. p. 1114, Gleichung (15)) hinzuzufügen und erhalten:

$$\overline{A^2} = \frac{1}{5\pi} h c \sigma \varrho \tau + \frac{c^4 \sigma \tau}{40 \pi^3 \nu^3} \varrho^2.$$

Andererseits ist:

$$\overline{A^2} = 2 k T P \tau = 2 k T \tau \cdot \frac{3 c \sigma}{10 \pi \nu} \left(\varrho - \frac{\nu}{3} \frac{d\varrho}{d\nu} \right).$$

Es ergibt sich demnach als Differentialgleichung für ϱ :

$$h \varrho + \frac{c^3}{8 \pi \nu^3} \varrho^2 = 3 k T \left(\varrho - \frac{\nu}{3} \frac{d\varrho}{d\nu} \right).$$

Die Auflösung dieser Gleichung liefert:

$$\varrho = \frac{8 \pi \nu^3}{c^3} \frac{h \nu}{e^{\frac{h \nu}{k T}} - 1},$$

das Plancksche Strahlungsgesetz, und die Energie des Resonators ergibt sich zu:

$$E = \frac{h \nu}{e^{\frac{h \nu}{k T}} - 1} + h \nu.$$

1) Es braucht kaum betont zu werden, daß diese Art des Vorgehens sich nur durch unsere Unkenntnis der tatsächlichen Resonatorgesetze rechtfertigen läßt.

Zusammenfassung.

1. Die Euckensche Resultate über die spezifische Wärme des Wasserstoffs machen die Existenz einer Nullpunktsenergie vom Betrage $\frac{1}{2}h\nu$ wahrscheinlich.

2. Die Annahme der Nullpunktsenergie eröffnet einen Weg, die Plancksche Strahlungsformel ohne Zuhilfenahme irgendwelcher Diskontinuitäten abzuleiten. Es erscheint jedoch zweifelhaft, ob auch die anderen Schwierigkeiten sich ohne die Annahme von Quanten werden bewältigen lassen.

Zürich, Dezember 1912.

(Eingegangen 5. Januar 1913.)

Anmerkung bei der Korrektur:

Hr. Prof. Weiß machte uns darauf aufmerksam, daß auch die Curieschen Messungen über den Paramagnetismus des gasförmigen Sauerstoffs darauf hinweisen, daß dessen Rotationsenergie bei hohen Temperaturen den von der klassischen Theorie geforderten Wert und nicht einen um $\frac{1}{2}h\nu$ kleineren besitzt, wie dies ohne die Annahme einer Nullpunktsenergie zu erwarten sein würde. Es läßt sich leicht zeigen, daß in letzterem Falle bei der Genauigkeit der Curieschen Messungen sich Abweichungen vom Curieschen Gesetz hätten zeigen müssen.

**9. Dynamische
Charakteristiken der Wehneltschen Ventilröhre¹⁾;
von Royal A. Porter.**

Inhalt: I. Einleitung p. 561. — II. Die Versuche p. 565. A. Methode der Untersuchung p. 565. B. Vorversuche p. 565. C. Endgültige Versuche p. 569. 1. Charakteristiken bei Anwesenheit von Quecksilberdampf p. 571. a) Einzelne dynamische Charakteristiken bei verschiedenen Betriebsspannungen p. 571. b) Aufnahmen mit kontinuierlicher Variation der Versuchsbedingungen p. 573. c) Statische Charakteristiken p. 582. d) Unterbrechung des Stromes bei tiefem Drucke p. 583. 2. Charakteristiken bei Ausschluß von Quecksilberdampf p. 584. 3. Charakteristiken bei Wasserstofffüllung p. 589. 4. Charakteristiken bei Sauerstofffüllung p. 592. D. Zusammenfassung p. 596. — III. Diskussion p. 597. — IV. Ergebnisse p. 601.

I. Einleitung.

Die Eigenschaften der glühenden Oxydelektroden, auf denen das Wehneltsche Ventilrohr beruht, sind von Wehnelt und seinen Schülern nach den verschiedensten Richtungen hin aufgeklärt worden. Wie immer, wo es sich um Leitereigenschaften handelt, ist es die Beziehung zwischen Klemmenspannung und Stromstärke, die Charakteristik, und ihre Abhängigkeit von den verschiedenen physikalischen Umständen, auf die es hier zunächst wesentlich ankommt. Soweit die statische Charakteristik in Frage kommt, d. h. der Zusammenhang zwischen Klemmenspannung und Stromstärke bei stationärem Gleichstrom, erscheint die Frage ziemlich erschöpfend geklärt. Dagegen liegen noch so gut wie keine Messungen vor über die dynamische Charakteristik solcher Röhren, d. h. jenen Zusammenhang bei Betrieb mit Wechselströmen. Nun

1) Auszug aus der Göttinger Dissertation.

ist aber gerade die Verwendung der Röhre als Ventilröhre ein wesentlich dynamischer Vorgang. Und da nach Erfahrungen mit anderen Leitern zu erwarten war, daß auch hier die dynamischen Charakteristiken von den statischen verschieden sein könnten so erhielt ich von Professor H. Th. Simon die Anregung, Beobachtungen über die dynamischen Charakteristiken des Wehneltischen Ventilrohres anzustellen, die ich mit dieser Arbeit verlege.

Die wichtigsten Eigenschaften der Oxydkathode, auf denen die Ventilwirkung der Wehnelt-Röhre beruht, sind folgende.¹⁾

1. Durch eine glühende Oxydkathode wird der Kathodenfall in einer Entladungsröhre stark herabgesetzt.

2. Diese Wirkung findet dadurch eine Erklärung, daß aus einer glühenden Kathode negative Elektronen in großer Zahl heraustreten. Da der Kathodenfall bei gewöhnlichen Entladungsröhren durch eine Verarmung des vor der Kathode liegenden Raumes an negativen Elektronen entsteht, so müssen im allgemeinen negative Ionen, die in diesen Raum hineingebracht werden, den Kathodenfall herabsetzen.

3. Legt man an eine Entladungsröhre mit glühender Oxydkathode eine Spannungsdifferenz an, die man allmählich vergrößert, so wächst die Stromstärke, solange die dunkle Entladung aufrecht erhalten bleibt, bis zu einer Sättigungsstromstärke, die bekanntlich dadurch charakterisiert ist, daß alle aus der Kathode austretenden Elektronen alsbald durch Konvektion an die Anode geführt werden. Vergrößert man die Spannung weiter und weiter, so fangen Ionen an, sich an dem Strom zu beteiligen, die nicht aus der Kathode stammen, sondern durch „Ionenstoß“ gebildet sind. Es setzt eine leuchtende Glimmentladung ein. Während nun bei gewöhnlichen

1) A. Wehnelt, Verh. d. D. Physik. Ges. 5. p. 255—258. 1903; Ann. d. Phys. (4) 14. p. 425—468. 1904; (4) 19. p. 138—156. 1906; Physik. Zeitschr. 9. p. 134—135. 1908. — A. Wehnelt u. F. Jentsch, Verh. d. D. Physik. Ges. 10. p. 605—615. 1908; Ann. d. Phys. (4) 28. p. 537—552. 1909. — S. Marsh, Dissertation. Göttingen 1909.

Entladungsröhren Glimmentladung nur bei Spannungen von einigen Hundert Volt möglich ist, tritt sie bei einer glühenden Oxydkathode schon bei einer niedrigen Spannung von etwa 20—50 Volt auf. Vergrößert man die Stromstärke in diesem Fall mehr und mehr, so bleibt die Klemmenspannung nahezu konstant, bis eine von Druck und Temperatur abhängige Grenzstromdichte erreicht ist. Von nun an wächst die Stromstärke nur langsam, während die Spannung sehr schnell zunimmt. Die Grenzstromdichte ist diejenige Stromdichte, bei der die Elektronen aus dem dunklen Kathodenraum schneller fortgeführt werden, als sie aus der Oxydkathode ersetzt werden, so daß nun wiederum eine Verarmung an Elektronen dort auftritt. Hieraus folgt, daß die Grenzstromdichte mit der Zahl der vom Oxyde abgegebenen negativen Elektronen zusammenhängt, d. h. daß sie mit der Temperatur stark wachsen muß.

4. Da die Grenzstromdichten an Oxydkathoden bei höheren Temperaturen sehr große Werte erreichen, so ist es möglich, mit Hilfe einer solchen Gasentladungsröhre unter Benutzung niedriger Potentialdifferenzen beträchtliche Ströme durch die Entladungsröhre zu senden. Da andererseits eine glühende Oxydanode sich von gewöhnlichen Anoden nicht wesentlich unterscheidet, so erklärt sich, daß eine Entladungsröhre mit einer gewöhnlichen kalten und einer glühenden Oxydelektrode einer Wechselspannung gegenüber als Ventil wirken muß.

5. Wenn eine glühende Oxydelektrode Elektronen emittiert, so bedeutet das einen Energieverlust: sie muß sich rascher abkühlen, als wenn sie keine Elektronen emittiert. Mit anderen Worten: der Wärmeverlust eines hochoberhitzten Körpers, der als Elektrode dient, ist größer, wenn der Körper Kathode ist, als wenn er Anode ist.

Die physikalische Erklärung der vorstehenden Tatsachen wird nach Richardson¹⁾ darin gefunden, daß von den auf einem Leiter befindlichen Elektronen einige stets gemäß dem

1) O. Richardson, Phil. Trans. (A) 201. p. 497—549. 1903.

Maxwellschen Verteilungsgesetze solche Geschwindigkeiten erreichen, daß sie die zum Austritt aus der Oberfläche erforderliche Energie besitzen. Richardson konnte auf Grund dieser Vorstellung ein durch das Experiment bestätigtes Gesetz für die Abhängigkeit des Elektronenaustritts von der Temperatur ableiten, welches sich auch bei Oxydkathoden bestätigt fand. In neuester Zeit hat indessen Fredenhagen¹⁾ gezeigt, daß sich Oxydelektroden nur dann von reinem Platin unterscheiden, wenn sie elektrisch geheizt werden. Nach ihm beruht die Wirkung der Oxydkathode darauf, daß sich durch die glühende Oxydschicht ein Teil des Heizstromes abzweigt und elektrolytische Prozesse in der Oxydschicht veranlaßt, deren chemische Reaktionen an der Oberfläche zu dem vermehrten Elektronenaustritt Anlaß geben. Für die bei den oben mitgeteilten Tatsachen zum Ausdruck kommende Wirkung der austretenden Elektronen auf das Entladungsphänomen wird durch diese neue Erklärung ihrer Entstehungsweise natürlich nichts geändert.

Wie nach dem Vorstehenden die statische Charakteristik einer mit Oxydkathode versehenen Gasentladungsröhre aussehen wird, läßt sich nur ganz schematisch voraussagen. Je nach Art und Druck des verwendeten Gases, nach Größe und Temperatur der verwendeten Oxydkathode wird sich das allgemeine Schema im einzelnen modifizieren. Auch die Beobachtungsmethode wird in mancher Hinsicht bestimmend sein. Einmal wird das Sättigungsstromgebiet zum Ausdruck gelangen, das andere Mal wird dasselbe in den Hintergrund treten und sogleich die leuchtende Glimmentladung einsetzen. Im letzten Falle wird man je nach der Größe der Oxydkathode oder dem Gasdrucke schon bei kleinen oder erst bei größeren Stromstärken an die Grenzstromdichte kommen. In der Tat zeigen die bisher vorliegenden Messungen der statischen Charakteristik in diesem Sinne die mannigfaltigsten Abweichungen voneinander.

1) K. Fredenhagen, Physik. Zeitschr. 13. p. 539—540. 1912.

II. Die Versuche.

A. Methode der Untersuchung.

Für die Verwendung der Wehneltöhre als Ventilröhre kommen nur stärkere Entladungsströme in Frage, Ströme, die außerhalb des Sättigungsstromgebietes liegen und im Gebiete des Glimmstromes verlaufen. Man konnte sich daher darauf beschränken, den Verlauf von Strom und Spannung mit Hilfe des Oszillographen zu verfolgen. Verwendet wurde ein Oszillograph von Siemens & Halske mit Schleifen, deren Eigenschwingungen ca. 3000 pro Sekunde betragen; die Empfindlichkeit war ca. 30 Milliampere pro Zentimeter Ausschlag. Fig. 1 stellt die Schaltung dar.

Es wurden jedesmal Strom und Spannungskurven photographisch registriert und aus zusammengehörigen Werten die Charakteristiken konstruiert. Die Temperatur der Kathode wurde mit dem Wannerschen Pyrometer gemessen. Untersucht wurden zunächst die dynamischen Charakteristiken einer von Gundelach in den Handel gebrachten Ventilröhre; später wurde eine besondere Röhre hergestellt, an der die Versuchsbedingungen beliebig variiert werden konnten.

B. Vorversuche mit einer „Gundelach“-Röhre.

Die von Gundelach in Gehlberg in den Handel gebrachte Ventilröhre besteht aus einer Glaskugel von rund 12 cm Durchmesser. Sie trägt in zwei angeschmolzenen Rohrstutzen je eine Anode aus Eisen. Die Kathode steht im Mittelpunkt der Kugel und ist gebildet aus einer ca. 12 cm langen Platindrahtlitze, die mit einer Oxydschicht bedeckt ist. Die Kathode wurde durch einen Heizstrom auf eine Temperatur von etwa 1100° C gebracht.

Fig. 2 stellt die erhaltenen dynamischen Charakteristiken dar, und zwar sind drei Kurven aufgezeichnet, die verschiedenen Maximalstromstärken entsprechen. Zuerst wurde Kurve 4, dann Kurve 7 und dann Kurve 8 aufgenommen.

Man sieht, daß die Kurven mit abnehmender Stromstärke auf anderer Bahn laufen als sie mit zunehmendem Strom gelaufen sind, d. h. es zeigt sich in der Tat eine Hysteresis. Die Kurve 8 weist ein anomales Verhalten durch eine Schleifenbildung auf: während dieselbe bei ganz großer Stromstärke

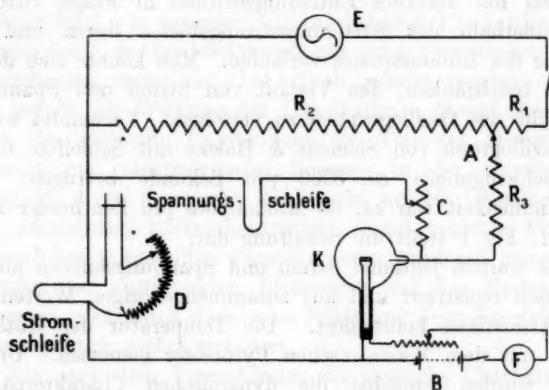


Fig. 1.

E = die Stromquelle.

A = ein verschiebbarer Kontakt, mit dem man die an der Röhre angelegte Spannung durch Abzweigung variieren kann.

R_3 = der regulierbare Vorschaltwiderstand.

K = die Wehneltöhre.

C = Vorschaltwiderstand für die Spannungsschleife des Oszillographen.

D = Nebenschluß für die Stromschleife.

B = Akkumulatoren, die den Heizstrom für die Kathode liefern.

F = Amperemeter.

in demselben Sinne durchlaufen wird wie die Kurven 4 und 7, wird der erste Teil im umgekehrten Sinne durchlaufen. Man sieht an den Kurven der Fig. 2, daß mit zunehmender Maximalstromstärke die Neigung der Schleifen mehr und mehr abnimmt. Das erklärt sich wohl einfach daraus, daß mit zunehmender Stromstärke die Temperatur der Oxydkathode

höher wird, da ja der Entladungsstrom sich in der Kathode über den Heizstrom lagert. An dieser Figur, wie auch an

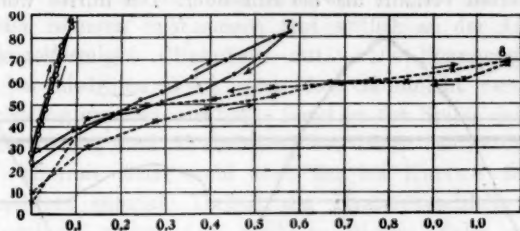


Fig. 2.

Gundelachröhre. Maximale Stromstärke variiert. Frequenz 55.

allen anderen Figuren, sind die Ordinaten in Volt und die Abszissen in Ampere angegeben.

Aufnahmen 13, 14a, 14b, Charakteristiken Fig. 3, sind so aufgenommen, daß bei konstanter Maschinenspannung der Vorschaltwiderstand variiert wurde. Man sieht, daß der Strom bei einer ganz bestimmten Spannung einsetzt und sehr schnell auf einen bestimmten Wert kommt, während die Spannung gleichzeitig kleiner wird. Wird beim Zurückfluten der Spannung eine gewisse Spannung erreicht, so wird der Strom wieder Null. Da bei den Aufnahmen bei dieser Röhre keine Gewähr ist, daß die Versuchsbedingungen festgehalten sind, so muß darauf verzichtet werden, aus den erhaltenen Aufnahmen spezielle Schlüsse zu ziehen.

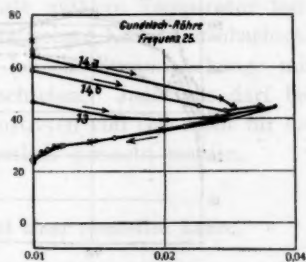


Fig. 3.

In Fig. 4 sind für dieselbe Gundelachröhre die statischen Charakteristiken angegeben. Die eine ist am 10. Februar, die andere am 6. März aufgenommen. Sie zeigen beide, was auch

schon Marsh¹⁾ gelegentlich beobachtete, daß auch die statische Charakteristik bei wachsender Stromstärke auf höheren Spannungswerten verläuft als bei sinkender. Das dürfte wohl mit

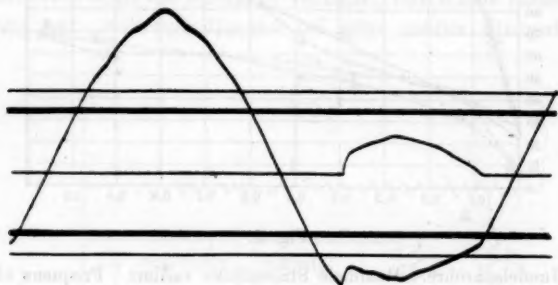


Fig. 3a, Aufnahme 13.

der Abgabe von Gasen aus der Kathode zusammenhängen, die bei der langen Versuchsdauer nicht zu vermeiden ist.

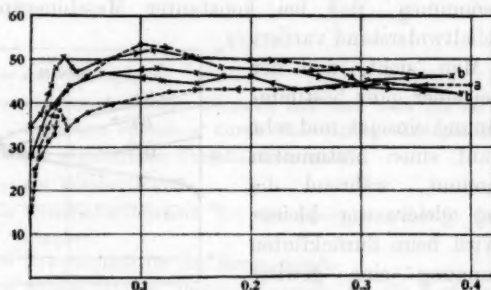


Fig. 4.

Statistische Charakteristiken der Gundelachröhre.

Kurve *a* aufgenommen 10. II. 11. Kurve *b* aufgenommen 6. III. 11.

Ferner zeigt die im März aufgenommene Kurve, daß sich inzwischen die Zustände in der Röhre wesentlich ge-

1) S. Marsh, l. c.

ändert haben müssen. Während der Beobachtungen für Kurve b, Fig. 4, schwankte in der Gegend des maximalen Stromes die Spannung zwischen zwei Werten hin und her. Bei den höheren Spannungen trat seitlich an der Anode ein halbkugelförmiges Glimmlicht auf. Die Spannung sprang auf den niedrigen Wert, wenn das Glimmlicht verschwand. Gleichzeitig erschien ein helles Licht an der Spitze der Anode. Die Entladung fand abwechselnd bei diesen beiden Zuständen statt. Hiermit dürfte wohl auch der bei Kurve 8 der Fig. 2 beobachtete anomale Verlauf der Hysteresisschleife im Zusammenhang stehen, da auch in diesem Falle das Auftreten eines analogen Glimmlichtes an der Anode beobachtet wurde.

Die statischen Spannungen wachsen bis zu einer bestimmten Stromstärke und nehmen dann wieder ab. Die dynamischen Kurven der Fig. 2 steigen im gleichen Falle fortwährend. Das dürfte damit zusammenhängen, daß im statischen Falle mit zunehmender Stromstärke die Temperatur erhöht wird, während bei den schnell ablaufenden dynamischen Vorgängen eine konstante mittlere Temperatur festgehalten wird. Die bei den statischen Kurven beobachtete Hysteresis steht vermutlich in keinem Zusammenhange mit der bei den dynamischen beobachteten. Jedenfalls darf bei den dynamischen Kurven das Austreten von Gas nicht für die auftretende Hysteresis verantwortlich gemacht werden.

C. Endgültige Versuche mit einer speziellen Röhre.

Um die Versuche unter besser definierten experimentellen Bedingungen durchführen zu können, wurde nunmehr eine Röhre hergestellt, die der Gundelachröhre ganz ähnlich war, die aber gestattete, einmal durch Rohransätze die Gasfüllung und den Gasdruck zu variieren und dann durch einen Schliff die Oxydkathode, wenn es nötig war, zu erneuern. Fig. 5 zeigt die Anordnung. O ist die Oxydkathode. Die Dimensionen des Kathodenbleches waren $1,5 \times 0,25 \times 0,0015$ cm. Die Oxydschicht wurde aus einer Lösung von Mercks „Paris-

simum“ Calciumnitrat in Wasser hergestellt, indem die Lösung mittels eines Platindrahtes auf das heiße Blech in freier Luft gestrichen wurde. Bei der hohen Temperatur geht das Nitrat in das Oxyd über. *A* ist die Eisenanode; *S* der mit Quecksilber abgedichtete Schliff. Bei den ersten Versuchen war die

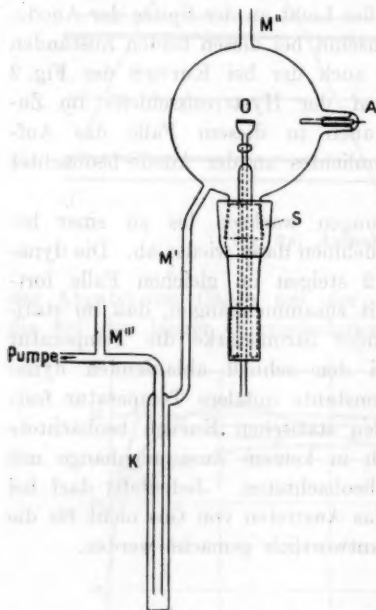


Fig. 5.

Manometerverbindung bei *M'* und die Röhre war bei *M''* geschlossen. Später, nach der Aufnahme 160, wurde die Manometerverbindung bei *M''* angebracht. Als es sich bei weiteren Versuchen empfahl, zwischen die Quecksilberpumpe und die Röhre ein Kühlgefäß *K* einzuschalten, um den Quecksilberdampf von der Röhre fernzuhalten, wurde das Manometer bei *M'''* angesetzt, während *M''* benutzt wurde, um verschiedene Gase einfüllen zu können. Bei den Versuchen unter Ausschaltung von Quecksilberdampf wurde das Kühlgefäß in eine Dewarflasche gesetzt, die eine Mischung von

Kohlensäureschnee und Äther enthielt. Die dynamischen Charakteristiken dieser Röhre wurden untersucht in Abhängigkeit von der Variation 1. des Maximalstromes, 2. der Kathodentemperatur, 3. des Druckes, 4. der Gasfüllung, 5. der Frequenz. Ferner wurden Versuche gemacht mit Quecksilberdampf in der Röhre und unter Ausschaltung von Quecksilberdampf.

1. Charakteristiken der speziellen Röhre bei Anwesenheit von Quecksilberdampf.

a) Verschiedene Betriebsspannungen.

Fig. 6 stellt die Charakteristiken dar für verschiedene Maximalspannungen mit einem Drucke von 0,0015 mm und einer Elektrodentemperatur von 1190°. Man sieht, daß der

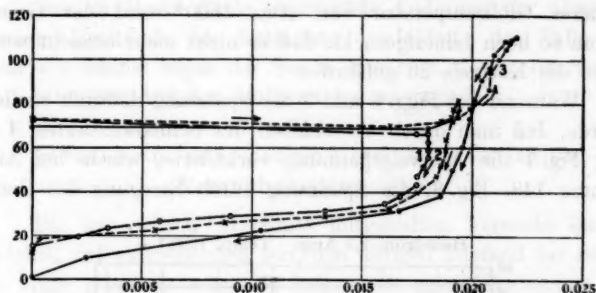


Fig. 6.

Spannung variiert durch Abzweigung.

Strom bei allen Kurven beinahe mit derselben Spannung von 70 Volt einsetzt, daß bei ca. 0,020 Amp. die Kurven zu

• 144 (1) Temp. 1223° ○ 144 (2) △ 144 (3) × 144 (4) Temp. 1231°
Heizstrom 9,5 Amp.

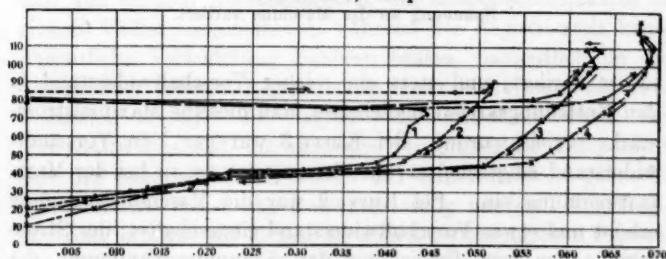


Fig. 7.

einer Grenzstromstärke umbiegen, daß sie je nach der angelegten Spannung früher oder später umkehren und nun mit abnehmendem Strom bei erheblich tieferen Spannungswerten auf den Nullpunkt zurückkehren.

Fig. 7 zeigt nach den Aufnahmen 144 dasselbe bei den Kurven 1, 2, 3 für eine Temperatur von 1220° , bei der Kurve 4 für eine Temperatur von 1230° . Der Typus der erhaltenen Kurven ist genau derselbe wie bei der Fig. 5, nur erscheint entsprechend der höheren Temperatur die Grenzstromstärke auf etwa 0,06 Amp. bzw. 0,07 Amp. hinaufgerückt. Bei noch höherer Glühtemperatur von etwa 1300° wird der Grenzstrom so hoch hinaufgerückt, daß er nicht mehr erreicht wird, ohne die Kathode zu gefährden.

Während bei Figg. 6 und 7 die Spannung dadurch variiert wurde, daß man durch Verschieben des Schleifkontaktes A in der Fig. 1 die Abzweigspannung veränderte, wurde bei Aufnahme 148, Fig. 8, die Spannung durch Erregung des Gene-

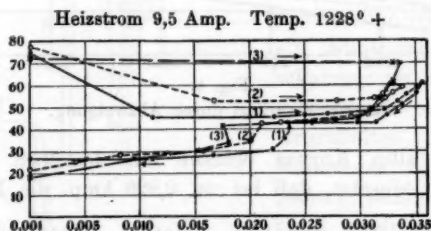


Fig. 8.

Spannung an der Maschine variiert.

rators variiert, und stets ein solcher Vorschaltwiderstand in den Entladungskreis eingeschaltet, daß dieselbe Maximalstromstärke erzielt wurde. Bei Kurve 3 war gar kein Vorschaltwiderstand eingeschaltet; der Strom setzt genau bei der Maximalspannung ein. Bei Kurve 2 war die Maschinenspannung erhöht und etwas Vorschaltwiderstand eingeschaltet; der Strom setzt schon vor Erreichung des Spannungsmaximums der Maschine ein und bleibt länger bestehen wie im Falle der Kurve 3. Noch höher war die Maschinenspannung und Vorschaltwiderstand bei Kurve 1, wo der Strom noch früher einsetzte und länger andauerte, wie in den beiden anderen Fällen. Der Strom setzte in allen drei Fällen wiederum bei

fast derselben Spannung ein, im Falle 3 bleibt sie bis zur Erreichung des Maximalstromes auf demselben Werte, im Falle 2 sinkt sie alsbald, nachdem der Strom einsetzt, auf einen tieferen Wert; im Falle 1 auf einen noch tieferen Betrag. In dem dem abnehmenden Strom entsprechenden Aste der Kurven tritt in allen drei Fällen ein Wendepunkt auf, der auf eine an dieser Stelle einsetzende Änderung der physikalischen Umstände der Entladung hindeutet. Im Falle der Kurve 3 wächst sogar der Strom zunächst wieder ein wenig, um dann erst auf den Nullwert herunterzugehen.

b) Aufnahmen mit kontinuierlicher Variation der Versuchsbedingungen.

Die im vorigen Abschnitt mitgeteilten Versuche hatten gelehrt, daß es unmöglich war, den übrigen Zustand der Röhre so lange genau konstant zu halten, als es die Aufnahme der Charakteristiken bei der Variation einer einzigen Zustandsgröße verlangte. Darum wurden weiterhin alle Beobachtungen so gemacht, daß man eine von den Zustandsgrößen schnell veränderte und durch kontinuierliche Registrierung der Strom- und Spannungskurven den Einfluß dieser Veränderung auf die Charakteristik beobachtete. Man konnte dann sicher sein, daß alle übrigen Zustandsgrößen, die Kathodentemperatur in einigen Fällen ausgenommen, während der Registrierzeit keine wesentliche Veränderung erfahren hatten, namentlich da die Dauer einer solchen Registrierung meist nicht mehr als zwei Sekunden betrug. Zu Beginn jeder Aufnahme wurde der Vorschaltwiderstand, die angelegte Spannung, die Temperatur und der Gasdruck immer wieder auf denselben Wert gebracht und nun eine dieser vier Variablen stetig variiert. Die Registrierung erfolgte auf langen Streifen photographischen Papiers. Der Apparat, der es ermöglicht, die Registrierung durchzuführen, ist von dem Institutsmechaniker Müller konstruiert und von A. H. Taylor¹⁾ beschrieben worden. Die Ausgangswerte, wenn nicht anders von den Kurven angegeben, sind:

1) A. H. Taylor, Dissertation. Göttingen 1909.

Druck	0,0015—0,0022 mm
Temperatur der Kathode	1336—1346°
R_1 (Fig. 3)	0 Ohm
R_2	100 „
R_3	ca. 360 „
E	220 Volt.

Ergebnisse.

α) Aufnahme 173. Heizstrom, Druck, Maschinen-
spannung, Vorschaltwiderstand konstant. Spannung
durch Verschiebung des Kontaktes *A*, Fig. 1, variiert.
Durch Verschiebung des Kontaktes *A* wurde der Widerstand
 R_1 von Null bis 100 Ohm vergrößert und dann wieder auf
Null gebracht. Figg. 9a, 9b, 9c zeigen die entsprechenden
Charakteristiken. Die Nummern bedeuten die Perioden, die
zur Auswertung ausgewählt worden sind. Man sieht, daß vor
allen Dingen die Zündspannung absolut konstant bleibt und
75 Volt beträgt. Mit abnehmender Spannung ziehen sich die
Schleifen in sich zusammen. Wird nach der Periode 27 die
Spannung wieder vergrößert, so schieben sich die Schleifen
zungenförmig vor, wobei gleichzeitig die Neigung mit zu-
nehmender Maximalstromstärke kleiner wird. Diese Neigungs-
änderung mit wachsender Stromstärke dürfte wohl wieder
damit zusammenhängen, daß sich die Temperatur durch die
Überlagerung des Entladungstromes erhöht. Es zeigt sich
hier dasselbe, was bei Fig. 7 eintrat. Wenn die erhöhte Tem-
peratur einmal erreicht ist, bleibt sie auch bei abnehmender
Maximalstromstärke noch nachwirkend erhalten; denn, wie
die Charakteristiken für Perioden 8—20 gezeigt haben, bleibt
in diesem Falle die Neigung der Kurven dieselbe.

β) Aufnahme 176, Figg. 10a, 10b. Heizstrom,
Druck und Abzweigspannung konstant. Vorschalt-
widerstand variiert. R_3 , Fig. 1, wurde erst allmählich
auf 2700 Ohm vergrößert, auf unendlich gebracht, und gleich
darauf das Verfahren umgekehrt. Es zeigen sich ganz analoge
Verhältnisse wie bei Aufnahme 173. Bei abnehmender Maxi-
malstromstärke in den Perioden 12—37 ziehen sich die Schleifen
zunächst bei konstant gehaltener Neigung in sich selbst zurück.

Angelegte Spannung durch Variation des Abzweigungswiderstandes
verkleinert.

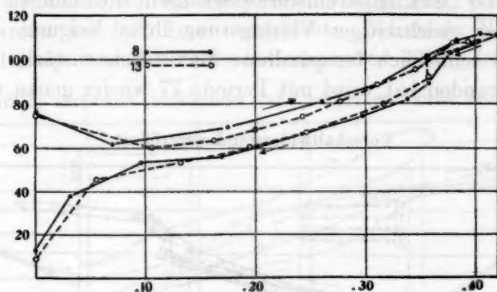


Fig. 9 a.

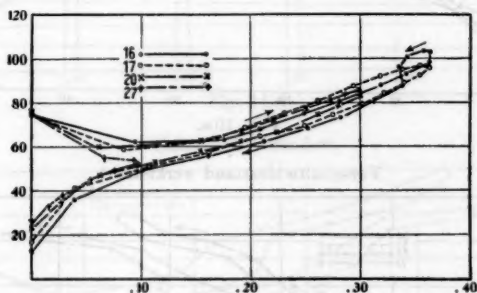


Fig. 9 b.

Angelegte Spannung durch Abzweigung vergrößert.

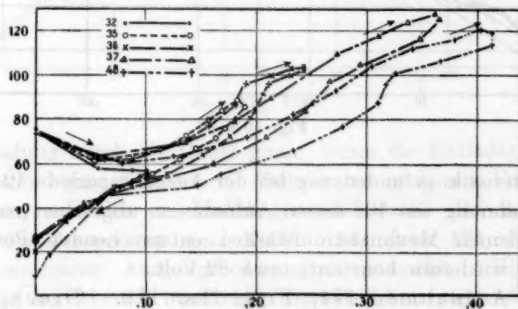


Fig. 9 c.

Von Periode 38 ab wird die Neigung steiler, bei wieder zunehmender Maximalstromstärke wachsen die Zungen wieder vor unter gleichzeitiger Verringerung ihrer Neigung. Nachdem die schließlich festgehaltene Maximalstromstärke längere Zeit bestanden hat, wird mit Periode 77 wieder genau dieselbe

Vorschaltwiderstand vergrößert.

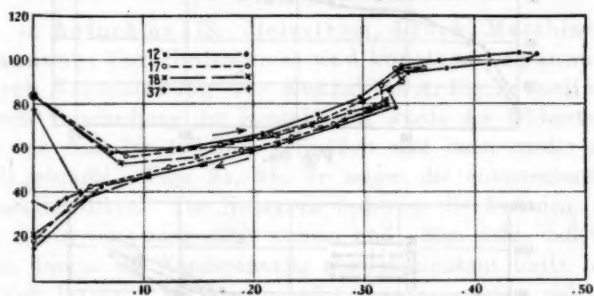


Fig. 10 a.

Vorschaltwiderstand verkleinert.

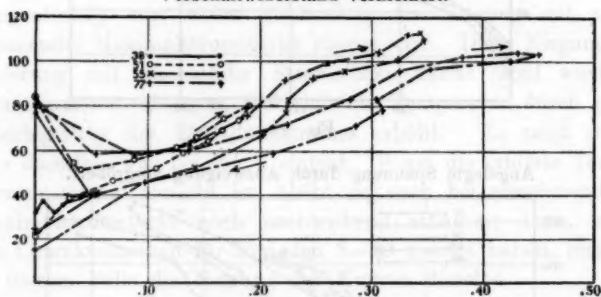


Fig. 10 b.

Charakteristik gefunden wie bei der Ausgangsperiode 12. Die Zündspannung war bei diesen Aufnahmen, abgesehen von den ganz kleinen Maximalstromstärken entsprechenden Perioden 37, 38, wiederum konstant, etwa 82 Volt.

γ) Aufnahmen 174, Figg. 11a, 11b. Druck, Maschinenspannung, Abzweigwiderstand, Vorschaltwider-

stand konstant. Kathodentemperatur variiert. Der Heizstrom wurde von 9,25 Amp. bis 7,1 Amp. stetig verkleinert, dann wieder auf 9,25 Amp. vergrößert. Bei einem Heizstrom von 7,1 Amp. war die Kathodentemperatur 1070° , falls keine

Heizstrom verändert (verkleinert dann vergrößert; siehe auch 13b).

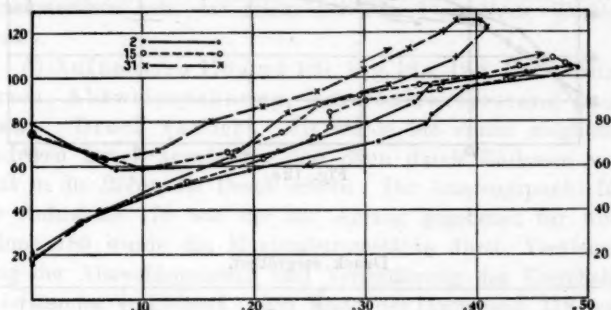


Fig. 11a.

Heizstrom verändert.

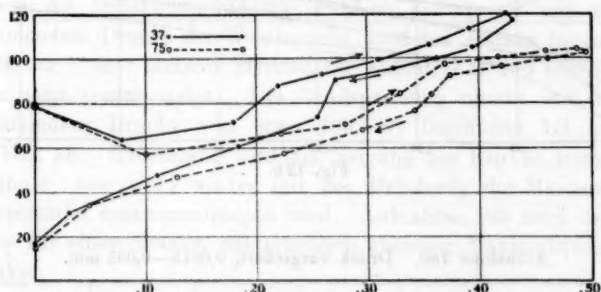


Fig. 11b.

Entladung durch die Röhre ging. Wenn die Entladung durch die Röhre ging, ließ sich die Temperatur in diesem Falle nicht messen, weil sich ein Lichtbogen ausbildete. Bei 9,25 Amp. war die Temperatur rund 1340° . Aufnahme 174 wurde bei den normalen Ausgangsbedingungen gemacht. Eine Aufnahme bei kleinen maximalen Stromstärken zeigt, daß auch hier die Zündspannung unabhängig von der veränderlichen

Druck vergrößert.

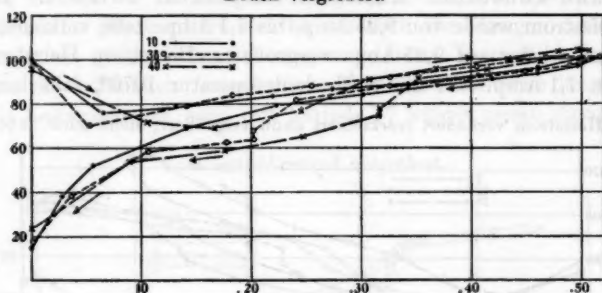


Fig. 12a.

Druck vergrößert.

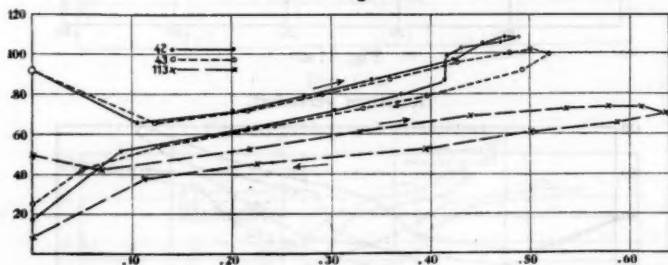


Fig. 12b.

Aufnahme 180. Druck vergrößert, 0,0015—0,095 mm.

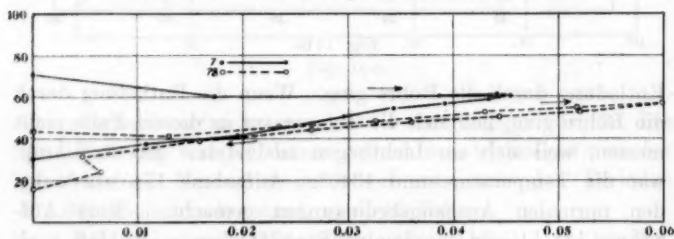


Fig. 12c.

Temperatur dieselbe bleibt. Mit abnehmender Temperatur wird die Neigung der Schleifen steiler. Auf den allgemeinen Verlauf der Hysteresisschleife scheint die Temperaturänderung keinen erheblichen Einfluß auszuüben.

In allen bisher mitgeteilten Kurven zeigt sich auf dem abnehmendem Aste der schon bei Fig. 8 erwähnte Wendepunkt.

δ) Aufnahmen 178 und 180, Fig. 12a, 12b, 12c. Heizstrom, Abzweigspannung, Vorschaltwiderstand konstant. Druck variiert. Es wurde bei einem möglichst niedrigen Druck angefangen und dann durch Einlassen von Luft in die Röhre der Druck erhöht. Der Ausgangspunkt für die Aufnahme 178 war der am Anfang gegebene; für Aufnahme 180 wurde die Maximalstromstärke durch Verkleinerung der Abzweigspannung und Vergrößerung des Vorschaltwiderstandes verkleinert. Am Ende der Aufnahme 178 war der Druck 0,041 mm, nach Aufnahme 180 war er 0,095 mm. Man sieht, daß sich der allgemeine Charakter der Schleifen durch die Druckänderung nur insofern ändert, als mit zunehmendem Drucke der Wendepunkt zunächst stärker hervortritt, zu immer höherer Stromstärke hinaufrückt und schließlich ganz verschwindet. Die Zündspannung nimmt mit zunehmendem Drucke von etwa 100 Volt beginnend bis auf 50 Volt ab. Gleichzeitig wird die Neigung der Kurven immer geringer, was wohl wieder mit der Erhöhung der Maximalstromstärke zusammenhängen wird. Aufnahme 180 zeigt dasselbe für einen Betrieb mit erheblich kleinerer Maximalstromstärke.

ε) Aufnahmen 218, 219, 220, 224, 225, 226 sind gemacht bei zwei Maximalstromstärken und beinahe konstant gehaltener Kathodentemperatur von ca. 1300°, um den Einfluß der wechselnden Frequenz bei verschiedenen Drucken zu untersuchen. Für konstante Maximalstromstärke sind die Charakteristiken für drei Drucke und Frequenzen 55 und 200 in Figg. 18a, 18b, 18c gegeben. Figg. 14a, 14b, 14c stellen ähnliche Kurven für größere Stromstärken dar. Man sieht aus diesen Kurven: falls in jeder Periode der Strom gezündet

wird, ist die Zündspannung bei der hohen Frequenz stets erheblich größer als bei der Frequenz 55. Im Falle der Aufnahme 219, die bei kleiner Maximalstromstärke aufgenommen wurde, zündete die niedrigere Frequenz bei einer niedrigeren

Temperatur der Kathode 1306° .

• 218 (1) Frequenz 55. Druck 0,003.

× 218 (2) " 200. " 0,003.

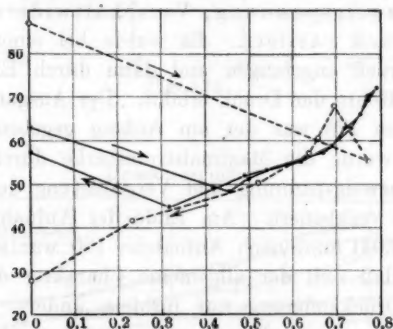


Fig. 13 a.

Temperatur der Kathode 1306° .

• 219 (1) Frequenz 55. Druck 0,016.

○ 219 (2) " 200. " 0,016.

Temperatur der Kathode 1306° .

• 220 (1) Frequenz 55. Druck 0,110.

○ 220 (2) " 200. " 0,113.

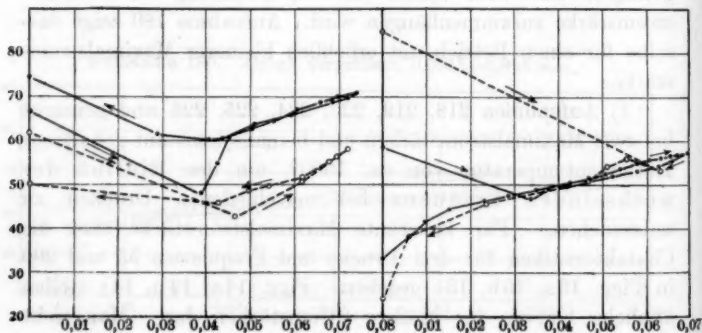


Fig. 13 b.

Fig. 13 c.

• 224 (1) Druck 0,005. Frequenz 55. Temp. 1336.

○ 224 (2) " 0,005. " 200.

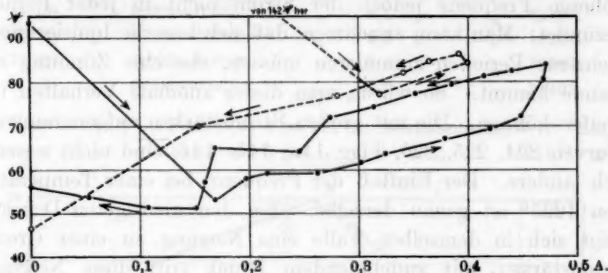


Fig. 14a.

• 225 Druck 0,017. Frequenz 55. Temp. 1336.

○ " 0,017. " 200.

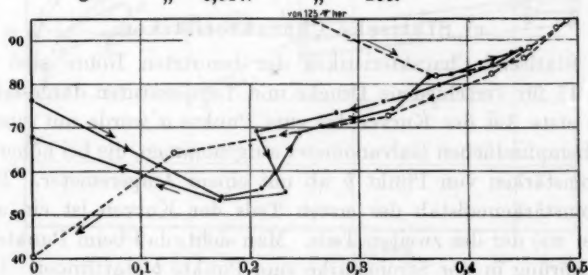


Fig. 14b.

Aufnahmen 226. • Druck 0,054. Frequenz 55. Temp. 1306.

○ " 0,054. " 220.

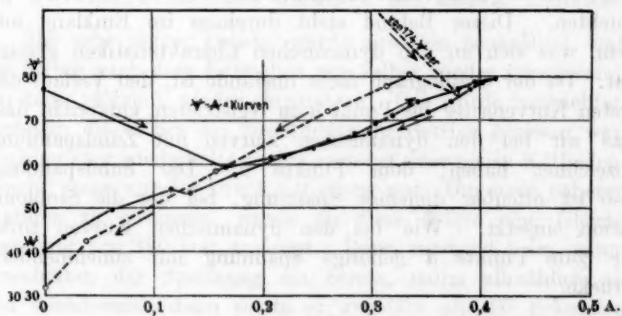


Fig. 14c.

Spannung wie die höhere. In diesem Falle wurde bei der höheren Frequenz jedoch der Strom nicht in jeder Periode gezündet. Man kann annehmen, daß sich hier die Ionisierungen mehrerer Perioden summieren müssen, ehe eine Zündung zustande kommt. So würde man dieses anomale Verhalten begreifen können. Die mit großen Stromstärken aufgenommenen Kurven 224, 225, 226, Figg. 14a, 14b, 14c, sind nicht wesentlich anders. Der Einfluß der Frequenz bei einer Temperatur von 1225° ist genau derselbe. Bei den niedrigeren Drucken zeigt sich in demselben Falle eine Neigung zu einer Grenzstromstärke; mit zunehmendem Druck tritt diese Neigung, vielleicht wegen der erhöhten Temperatur an einem Punkte des Kathodenbleches, zurück.

e) Statische Charakteristiken.

Statische Charakteristiken der benutzten Röhre sind in Fig. 15 für verschiedene Drücke und Temperaturen dargestellt. Der erste Ast der Kurven bis zum Punkte *a* wurde mit einem hochempfindlichen Galvanometer aufgenommen, die bei höheren Stromstärken von Punkt *b* ab mit einem Amperemeter. Der Stromstärkemaßstab des ersten Teils der Kurven ist ein anderer wie der des zweiten Teils. Man sieht, daß beim Punkte *a* ein Sprung in der Stromstärke zum Punkte *b* stattfindet. Die Spannung, bei der dieser Sprung von *a* aus stattfindet, ist um so höher, je niedriger der Druck ist. Gleichzeitig mit dem Auftreten dieses Sprunges fängt das Gas in der Röhre an zu leuchten. Dieser Befund steht durchaus im Einklang mit dem, was sich an den dynamischen Charakteristiken gezeigt hat. Da der Oszillograph nicht imstande ist, den Verlauf des ersten Kurvenastes bis Punkt *a* zu registrieren, entspricht das, was wir bei den dynamischen Kurven mit Zündspannung bezeichnet haben, dem Punkte *a*. Die Zündspannung also ist offenbar diejenige Spannung, bei der die Stoßionisation einsetzt. Wie bei den dynamischen Kurven sinkt die zum Punkte *a* gehörige Spannung mit zunehmendem Drucke.

• (1) Druck	0,0009.	Heizstrom	9,5 Amp.	Temp.	1230°.
× (2) "	0,0009.	"	8,7 "	"	1140°.
○ (3) "	0,039—0,025.	"	8,7 "	"	1140°.
△ (4) "	0,038—0,038.	"	9,5 "	"	1230°.
□ (5) "	0,008—0,006.	"	9,5 "	"	1230°.
† (6) "	0,006—0,003.	"	8,7 "	"	1140°.

Für Kurven von 0 bis Punkte *a*, 1 cm auf der Abszissenachse = 10^{-7} Amp.

" " " Punkt *b* an, 1 cm " " " = 10^{-3} "

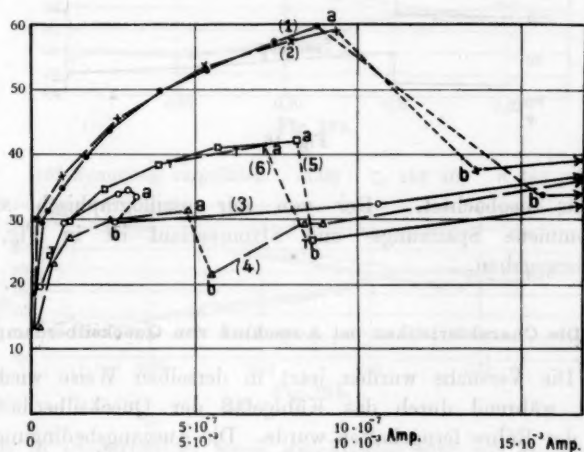


Fig. 15.

d) Unterbrechung des Stromes bei tiefem Drucke.

Bei sehr tiefem Drucke wurde zuweilen beobachtet, daß der Strom nach dem Entstehen von selber wieder verschwand, um dann plötzlich wieder einzusetzen. Das wurde beobachtet, nachdem die Röhre ca. 20 Stunden in Betrieb gewesen war. Nachher aber wiederholte es sich auch bei einer neuen Kathodenschicht, wenn nur der Druck tief genug war. Um einen näheren Einblick zu gewinnen, wurde an diese Röhre eine Gleichspannung von 130 Volt angelegt. Dann entstand beim ersten Einschalten der Spannung ein Strom, nahm allmählich ab und verschwand, dann setzte er ungefähr alle 30 Sekunden

wieder ein. Wurde der Vorschaltwiderstand verkleinert, so wurde die Dauer der Stromunterbrechung immer kürzer. Auch von Marsh¹⁾ wurde diese Erscheinung bei Gleichspannung

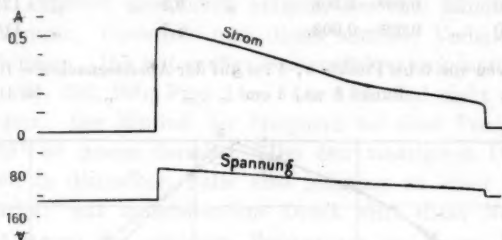


Fig. 16.

bereits beobachtet. Der von mir oszillographisch aufgenommene Spannungs- und Stromverlauf ist in Fig. 16 wiedergegeben.

2. Die Charakteristiken bei Ausschluß von Quecksilberdampf.

Die Versuche wurden jetzt in derselben Weise wiederholt, während durch das Kühlgefäß der Quecksilberdampf aus der Röhre ferngehalten wurde. Die Ausgangsbedingungen waren nahezu dieselben, wie die bei den Aufnahmen 173 bis 180.

α) Aufnahme 188, Figg. 16a, 16b. Heizstrom, Maschinenspannung, Vorschaltwiderstand, Druck konstant. Spannung durch Verschiebung des Kontaktes *A*, Fig. 1, variiert. Die Kurve des Verhaltens ist qualitativ dieselbe wie im früheren Falle. Nur ist die Zündspitze 240 Volt, d. h. 3—4mal so groß wie früher. Weil die Entladungsspannung so hoch ist, kommt die Zündung bei der zur Verfügung stehenden elektromotorischen Kraft immer sehr nahe der Maximalspannung zustande. Übrigens zeigt sich bei abnehmender Spannung ebenso wie bei wachsender eine

1) S. Marsh, l. c.

Unstetigkeit, die wiederum auf eine Veränderung der Entladungsform an dieser Stelle hindeutet. An den Kurven äußert sich das durch die an dem Ende eintretende Schleife.

183 Spannung verkleinert. • (5) ○ (7)

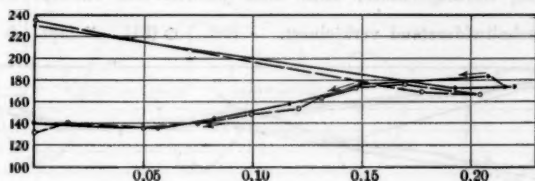


Fig. 16a.

183 Spannung vergrößert. • (88) ○ 183 (40) × 183 (66)

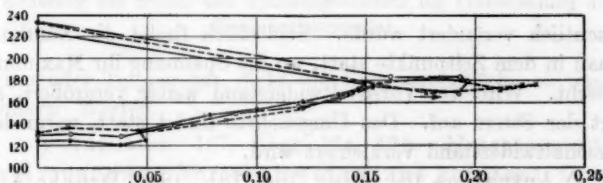


Fig. 16b.

die in umgekehrtem Sinne durchlaufen wird wie die Kurven sonst.

β) Aufnahme, 186 Figg. 17a, 17b. Heizstrom, Druck, Abzweigspannung konstant. Vorschaltwiderstand

186 Vorschaltwiderstand vergrößert. • (7). ○ (12). × (15).

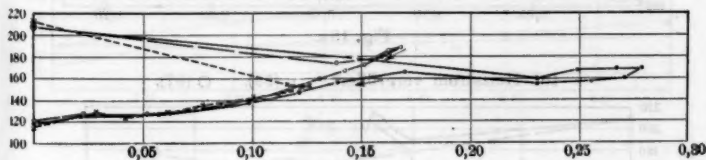


Fig. 17a.

variiert. Bei Vergrößerung des Vorschaltwiderstandes verändert sich die Maximalstromstärke sehr langsam, bis ein be-

stimmter Wert erreicht wird, von dem aus er plötzlich auf etwa die Hälfte heruntergeht. Gleichzeitig geht die Spannung in die Höhe. Mit zunehmendem Vorschaltwiderstande wird der Zeitpunkt des Zündens immer näher an die Maximalspannung herangerückt, ohne daß jedoch der Maximalstrom

186 Vorschaltwiderstand verkleinert. • (28). ○ (31). × (32). △ (43).

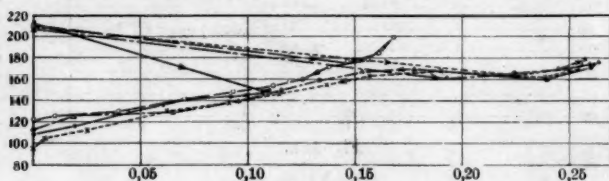


Fig. 17b.

wesentlich verändert wurde. Schließlich findet die Zündung genau in dem Zeitpunkte statt, wo die Spannung ihr Maximum erreicht. Wird der Vorschaltwiderstand weiter vergrößert, so hört der Strom auf. Das Umgekehrte findet statt, wenn der Vorschaltwiderstand verkleinert wird.

γ) Aufnahme 184, Figg. 18a, 18b, 18c. Druck, Abzweigspannung, Vorschaltwiderstand konstant. Ka-

184 Heizstrom verkleinert. • (7). ○ (16). × (27). △ (44).

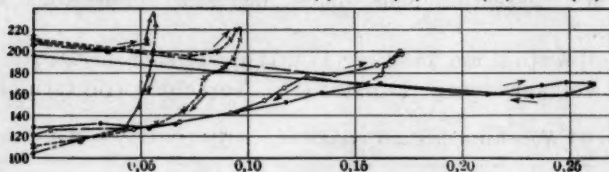


Fig. 18a.

184 Heizstrom vergrößert. • (59). ○ (87).

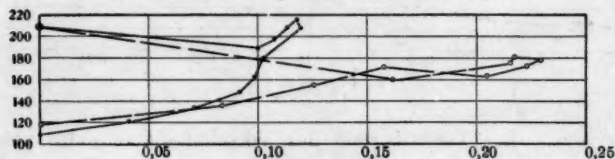


Fig. 18b.

thodentemperatur variiert. Bei diesen Aufnahmen ließ sich der Heizstrom so weit verkleinern, daß der Grenzstrom erreicht wurde, ohne daß ein Lichtbogen entstand. Mit zu-

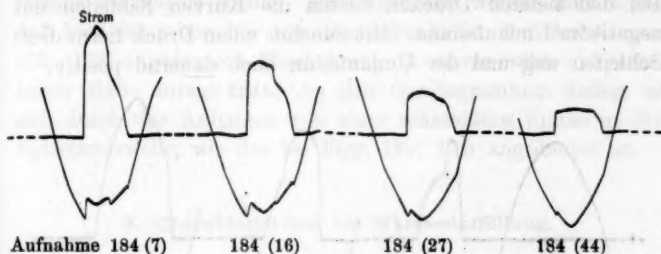


Fig. 18c.

Änderung des Strom- und Spannungsverlaufs bei Verkleinerung der Kathodentemperatur.

nehmender Temperatur rückt die Grenzstromstärke zu immer höheren Werten.

δ) Aufnahme 187, Figg. 19a, 19b. Heizstrom, Abzweigspannung, Vorschaltwiderstand konstant. Druck variiert. Bei dieser Aufnahme wurde Luft durch die Pumpe

187 Druck vergrößert. • (8). ○ (14). × (15). △ (18). ▴ (44).

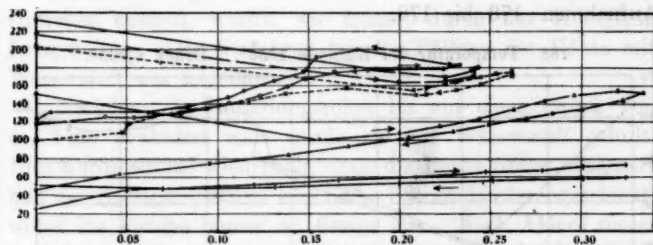


Fig. 19a.

in das Kühlgefäß hineingelassen und die Pumpe dann abgeschlossen. Nach 10 Minuten wurde der Hahn zwischen dem Kühlgefäß und der Röhre geöffnet und die Aufnahme gemacht, während die abgekühlte Luft in das Entladungs-

rohr einströmte. Der Druck stieg dabei von 0,002 mm auf etwa 0,05 mm. Während dieser Zeit fiel die Spannung auf ungefähr $\frac{1}{4}$ und die Maximalstromstärke nahm erheblich zu. Bei den tieferen Drucken hatten die Kurven Schleifen mit negativem Umlaufsinne. Mit zunehmendem Druck fielen diese Schleifen weg und der Umlaufssinn blieb dauernd positiv.

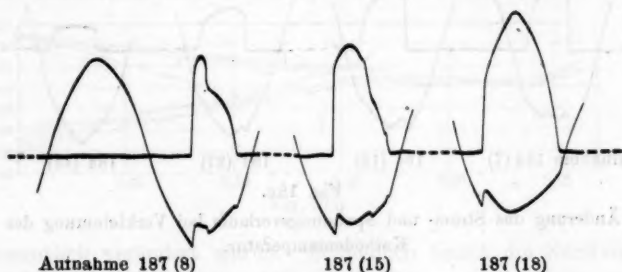


Fig. 19b.

Anderung des Strom- und Spannungsverlaufs bei Vergrößerung des Druckes.

Aufnahme 188 wurde gemacht, nachdem die Entladungsröhre $2\frac{1}{2}$ Stunden ohne Kühlung des Kühlgefäßes gestanden hatte. Die Charakteristiken zeigen, Fig. 20, daß nun die Röhre wieder in demselben Zustande war wie bei den Aufnahmen 173 bis 178.

188 Temperatur der Kathode 1356° . Druck 0,0030.

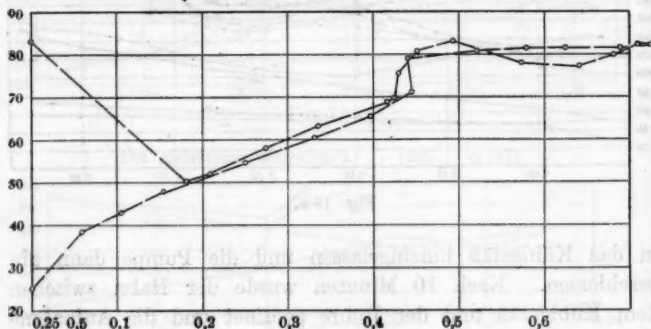


Fig. 20.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß durch den Ausschluß des Hg-Dampfes erstens die Zündspannung erheblich erhöht wurde; zweitens die Neigung der Grenzstromstärke zu erreichen vergrößert wurde. Hervorgehoben werden muß noch, daß hier die schon bei dem Wendepunkt in den Aufnahmen 173—178 angedeutete Erscheinung in einem sehr viel stärkeren Maße zutage tritt. An den Oszillogrammen äußert es sich durch das Auftreten von einer sekundären Spitze in der Spannungswelle, wie das bei Figg. 18c, 19b angedeutet ist.

3. Charakteristiken bei Wasserstofffüllung.

Um nun weiter den Einfluß der Natur des Gases auf den Verlauf der Charakteristiken zu untersuchen, erhielt die Entladungsröhre eine Wasserstofffüllung. Oben an die Kugel wurde eine Röhre angeblasen, *M''*, die den in einem Kipp-schen Generator erzeugten Wasserstoff in die Kugel einführte. Das Gas wurde in der üblichen Weise gereinigt (Waschflaschen mit destilliertem Wasser, Kaliumpermanganat und Schwefelsäure) und getrocknet (Chlorcalcium). Mittels eines nahe bei der Entladungskugel angebrachten Hahnes konnte die Verbindungsröhre abgeschlossen werden, wenn sie evakuiert werden sollte. Quecksilberdampf, der aus der Pumpe hätte eintreten können, wurde, wie früher, durch das Kühlgefäß ferngehalten. Das Verfahren bei der Füllung der Röhre mit Wasserstoff war folgendes:

Nachdem die Entladungsröhre bis auf einen Druck von ca. 1 cm evakuiert war, wurde sie mit Wasserstoff gefüllt. Dies wurde einmal wiederholt, dann die Röhre weiter evakuiert und der Entladungsstrom eine halbe Stunde hindurchgeschickt, wobei die Pumpe immer im Gange war. Nach Ablauf dieser Zeit betrug der Druck 0,003 mm. Wasserstoff wurde eingelassen und die Röhre wieder bis auf 0,003 mm evakuiert. Vor der Aufnahme 190 fand eine Wiederholung des Verfahrens statt.

Die Kurven jeder der folgenden vier Reihen sind nicht kontinuierlich, sondern so schnell nacheinander aufgenommen,

daß der Zustand der Röhre nur wenig variieren konnte. Die Zündspannungen und die Druckmessungen zeigen allerdings, daß sich der Druck während der einzelnen Reihen etwas verändert hat. Denn frühere Beobachtungen haben gezeigt, daß die Zündspannung bei konstantem Druck konstant bleibt. Bei diesem Verfahren kann aber der Heizstrom nach dem Entladungsstrom reguliert werden, und zwar wurde bei diesen Aufnahmen die Kathodentemperatur möglichst konstant gehalten.

a) Aufnahme 191, Fig. 21. Kathodentemperatur, Maschinenspannung, Abzweigwiderstand, Druck konstant. Abzweigspannung durch Verschiebung des Kontaktes A, Fig. 1, variiert. Der allgemeine Charakter

Wasserstofffüllung. Druck 0,003.
191 Abzweigwiderstand verändert. • 1. ○ 2. × 3.

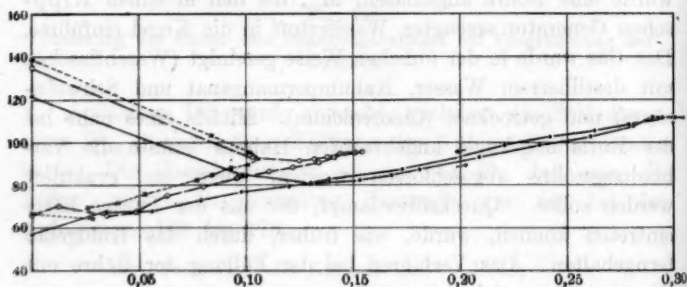


Fig. 21.

der Hysteresisschleifen ist derselbe wie bei Luftfüllung ohne Hg-Dampf, nur sind die Kurven nach kleineren Spannungen heruntergerückt. Die Hysteresis ist für größeren Strom ein wenig negativ.

β) Aufnahme 192, Fig. 22. Kathodentemperatur, Abzweigspannung, Druck konstant. Vorschaltwiderstand variiert. Die Kurven zeigen, daß, wie oben, die Hysteresis für größere Stromstärke negativ oder fast Null war; für kleinere Stromstärken ist sie positiv. Der Strom

hörte auf mit einer konstanten Spannung, oder sogar mit einer Spitze in der Spannungswelle.

Wasserstofffüllung. Druck 0,0025.

192 Vorschaltwiderstand vergrößert, von 300 auf 1500 Ohm.

• 1. ○ 2. × 3. △ 5.

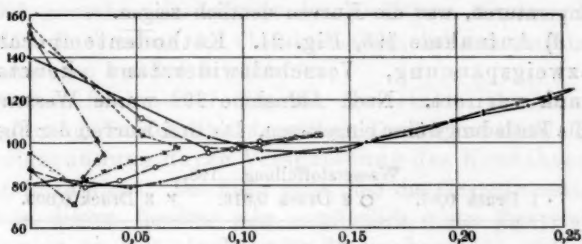


Fig. 22.

γ) Aufnahme 190, Fig. 23. Abzweigspannung, Vorschaltwiderstand, Druck konstant, Kathodentemperatur variiert. Von den normalen Ausgangsbedingungen

Wasserstofffüllung. Druck 0,0025. 190 Heizstrom verkleinert.

• (1) Temp. 1311°. ○ (2) Temp. 1161°.

× (3) „ 1120°. △ (4) „ 1085°.

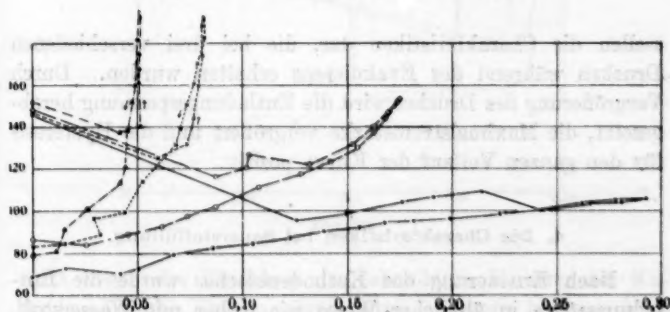


Fig. 23.

aus konnte der Heizstrom beliebig variiert werden, ohne das Kathodenblech durch den Entladungsstrom zu gefährden.

Im Gegensatz zu dem Fall der Luftfüllung mit Hg-Dampf wurde bei Wasserstofffüllung die Erhitzung einzelner Stellen an das Kathodenblech und das Konzentrieren der Entladung auf diese Bereiche nicht beobachtet. Deshalb ist die Grenzstromstärke sehr scharf definiert, besonders bei niedrigen Temperaturen, was die Kurven deutlich zeigen.

δ) Aufnahme 193, Fig. 24. Kathodentemperatur, Abzweigspannung, Vorschaltwiderstand konstant. Druck variiert. Nach Aufnahme 192 wurde Wasserstoff in die Entladungsröhre eingelassen. Die drei Kurven der Fig. 24

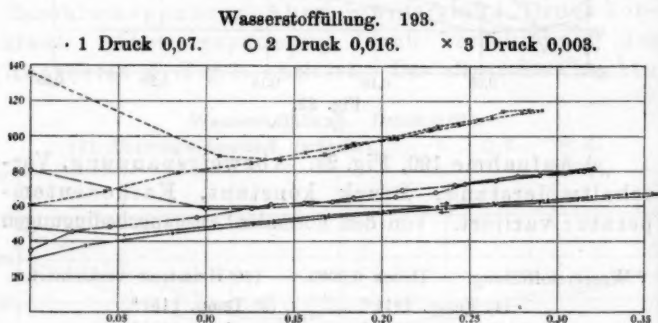


Fig. 24.

stellen die Charakteristiken dar, die bei drei verschiedenen Drucken während des Evakuierens erhalten wurden. Durch Vergrößerung des Druckes wird die Entladungsspannung herabgesetzt, die Maximalstromstärke vergrößert und die Hysteresis für den ganzen Verlauf der Kurve positiv.

4. Die Charakteristiken bei Sauerstofffüllung.

Nach Erneuerung des Kathodenbleches wurde die Entladungsröhre in ähnlicher Weise wie früher mit Wasserstoff, jetzt mit Sauerstoff gefüllt (wiederholte Füllung und Auspumpen) und Quecksilberdampf durch Abkühlung ferngehalten. Käuflicher Sauerstoff wurde durch Wasser, Schwefelsäure und Chlorcalcium in die Röhre geleitet.

Die neue Kathode war ein wenig breiter als die alte. Da nun eine Vergrößerung des Heizstromes erforderlich gewesen wäre, um die frühere Temperatur wieder zu erreichen, die jedoch eine Gefährdung der Röhre bedeutet hätte, so wurden die Aufnahmen, außer 202, bei einer Temperatur von nur 1250° statt 1300° gemacht. Deshalb ist der Grenzstrom kleiner. Dies erklärt die Tendenz der Charakteristiken, bei den maximalen Spannungen vertikal zu verlaufen.

α) Aufnahme 197, Fig. 25. Heizstrom, Maschinen-spannung, Vorschaltwiderstand, Druck konstant. Abzweigspannung durch Verschiebung des Kontaktes *A*, Fig. 1, variiert. Die Figur zeigt, daß die Grenzstromstärke, die in diesem Bereiche sehr empfindlich gegen Temperaturänderung ist, mit abnehmender Maximalspannung abnimmt,

Füllung — Sauerstoff. Druck 0,0025. Temp. der Kathode 1250° .

197 Angelegte Spannung durch Abzweigwiderstand variiert.

• 1. ○ 2. × 3.

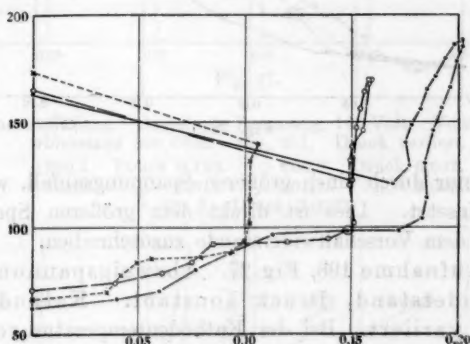


Fig. 25.

wohl wegen des Einflusses der sekundären Heizung der Kathode. Wie die Kurven zeigen, setzt der Strom bei einer konstanten Zündspannung ein, springt mit sinkender Spannung plötzlich auf seinen Maximalwert (die Grenzstromstärke bleibt fast konstant, wenn die Spannung wieder steigt) und kehrt bei erheblich niedrigeren Spannungswerten nach Null zurück.

Die Spannungen sind im allgemeinen von derselben Größenordnung, wie die für Wasserstofffüllung. Der Wendepunkt bei abnehmender Spannung ist wieder deutlich zu sehen.

β) Aufnahme 199, Fig. 26. Heizstrom, Abzweigspannung, Druck konstant. Vorschaltwiderstand variiert. Diese Kurven unterscheiden sich von denen des

Sauerstofffüllung. Druck 0,0025.

199 Vorschaltwiderstand variiert, 300 bis ca. 1800 Ohm.

1. \circ 2. \times 3. \triangle 4.

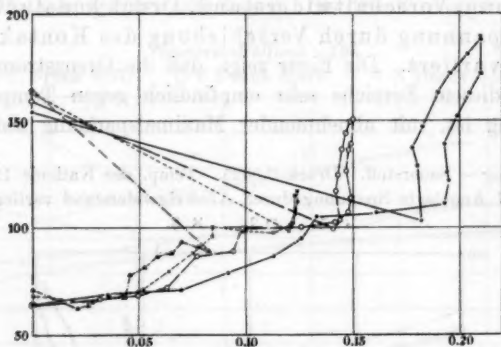


Fig. 26.

Falles α nur durch einen größeren Spannungsabfall, wenn der Strom einsetzt. Dies ist direkt dem größeren Spannungsabfall in dem Vorschaltwiderstande zuzuschreiben.

γ) Aufnahme 198, Fig. 27. Abzweigspannung, Vorschaltwiderstand, Druck konstant. Kathodentemperatur variiert. Bei der Kathodentemperatur von 1800° sieht man keine Spur von einer Grenzstromstärke, der Wendepunkt aber tritt bei abnehmender Spannung sehr deutlich hervor. Bei Temperaturen niedriger als 1250° wird das Ende der Schleife nach oben umgebogen, was immer geschieht, wenn die Grenzstromstärke erreicht ist.

δ) Aufnahmen 200, 201, Fig. 28. Kathodentemperatur, Abzweigspannung, Vorschaltwiderstand konstant. Druck variiert. Diese Kurven zeigen, daß bei

Sauerstofffüllung. Druck 0,0025. Angelegte Spannung 230 Volt.
Vorschaltwiderstand 300 Ohm. Heizstrom variiert.

198 . 1 Heizstrom 10 Amp. Temperatur der Kathode 1250°.

○ 2 " 9,65 "

× 3 " 9,00 "

△ 4 Temperatur 1800°.

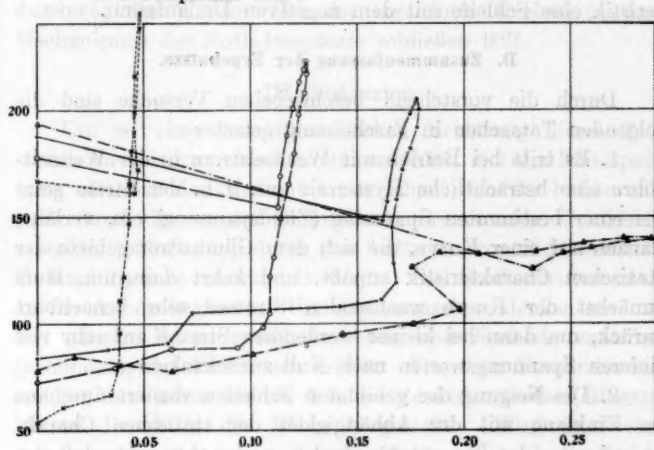


Fig. 27.

Sauerstofffüllung. Angelegte Spannung 140 Volt. Vorschaltwiderstand 300 Ohm. 200, 201. Druck variiert.

· 200,1. Druck 0,129. ○ 200,2. Druck 0,042.

× 201,2. " 0,014. △ 201,1. " 0,009.

+ 201,3. Druck 0,0025.

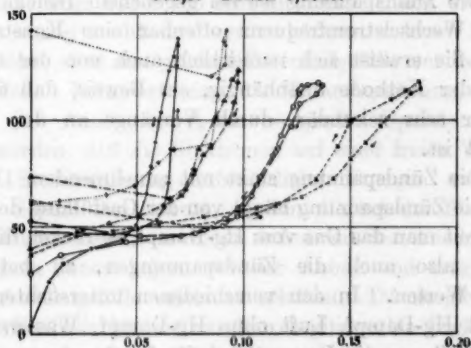


Fig. 28.

einem Druck von ca. 0,014 mm eine Maximalgrenzstromstärke existiert, und daß bei Vergrößerung des Druckes, wenigstens bis auf einen Druck von 0,129 mm, die Zünd- und die Löschspannung sinken. Bei dem größten Drucke bildet die Charakteristik eine Schleife mit dem negativen Umlaufssinn.

D. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Durch die vorstehend beschriebenen Versuche sind die folgenden Tatsachen in Erscheinung getreten:

1. Es tritt bei Betrieb mit Wechselstrom in der Wehnelt-röhre eine beträchtliche Hysteresis auf, d. h. der Strom setzt bei einer bestimmten Spannung (Zündspannung) ein, verläuft danach auf einer Kurve, die sich dem Glimmstromgebiete der statischen Charakteristik anpaßt, und kehrt dann um, läuft zunächst der Kurve wachsenden Stromes sehr benachbart zurück, um dann bei kleiner werdendem Strome auf sehr viel tieferen Spannungswerten nach Null zurückzukehren.

2. Die Neigung der gebildeten Schleifen variiert durchaus im Einklang mit der Abhängigkeit der statischen Charakteristik von der Temperatur, wobei zu beachten ist, daß der Entladungsstrom selbst die Temperatur der Kathode mit beeinflußt, ferner, daß eine einmal erreichte Temperatur sich nachwirkend geltend macht, daß also eine Temperaturträchtigkeit der Kathode besteht.

3. Die Zündspannung ist bei gegebenem Drucke und gegebener Wechselstromfrequenz offenbar eine Konstante der Röhre. Sie erweist sich namentlich auch von der Glüh-temperatur der Kathode unabhängig, ein Beweis, daß sie nicht, bzw. nur sehr sekundär, durch Vorgänge an der Kathode bestimmt ist.

4. Die Zündspannung sinkt mit zunehmendem Drucke.

5. Die Zündspannung hängt von der Gasfüllung des Rohres ab. Befreit man das Gas vom Hg-Dampf, so rücken die ganzen Kurven, also auch die Zündspannungen, zu beträchtlich höheren Werten. In den verschiedenen untersuchten Gasen, Luft mit Hg-Dampf, Luft ohne Hg-Dampf, Wasserstoff und Sauerstoff liegen die Kurven und die Zündspannung für Luft

am höchsten, dann die für Sauerstoff und Wasserstoff und schließlich die für Luft mit Hg-Dampf.

6. Die Zündspannung wächst mit zunehmender Frequenz.

7. In den absteigenden Ästen der Kurven zeigt sich fast durchweg ein Wendepunkt, der auf einen Wechsel in dem Mechanismus der Entladungsform schließen läßt.

III. Diskussion.

Um zu einer ionentheoretischen Erklärung dieser Tatsachen zu gelangen, machen wir uns klar, daß die Zündspannung offenbar den Moment kennzeichnet, wo die bisher unipolar durch die aus der Glühkathode austretenden Elektronen vermittelte Entladung durch das Auftreten von Stoßionisation in eine dipolare verwandelt wird. Die Stoßionisation muß an der Anode beginnen. Um das einzusehen, denken wir uns den ganzen Raum zwischen Anode und Kathode zunächst gleichmäßig mit Elektronen erfüllt. Von dem Vorhandensein anderer Gase sehen wir ab, d. h. wir denken uns einen überaus kleinen Druck in der Röhre hergestellt. Wird jetzt eine Spannung angelegt, so werden die Elektronen nach der Anode hin beschleunigt. Je näher ein Elektron an die Anode kommt, desto größere Geschwindigkeit hat es. Darum wird sich ganz von selbst eine Spannungsverteilung herstellen müssen, die das größte Potentialgefälle vor der Anode hat. Durch die Anwesenheit eines Gases von sehr niedrigem Druck wird dieses Verhalten wenig modifiziert werden können, d. h. wir haben in unserer Röhre stets das größere Potentialgefälle vor der Anode zu erwarten. Vermehrt man die Gesamtspannung, so muß also vor der Anode zuerst ein so großes Spannungsgefälle erreicht werden, daß die Elektronen auf einer freien Weglänge die zur Stoßionisierung erforderliche Energie aufnehmen können. Sobald das eintritt, werden die bei der Stoßionisation gebildeten negativen Ionen sofort an die Anode treten, die positiven Ionen lagern vor der Anode und tragen dazu bei, das Anodengefälle weiter zu erhöhen. Da sie gleichzeitig nach der Kathode hin zu wandern beginnen, so beginnt eine Verschiebung der Potentialverteilung einzusetzen, die, wenn

einem Druck von ca. 0,014 mm eine Maximalgrenzstromstärke existiert, und daß bei Vergrößerung des Druckes, wenigstens bis auf einen Druck von 0,129 mm, die Zünd- und die Löschspannung sinken. Bei dem größten Drucke bildet die Charakteristik eine Schleife mit dem negativen Umlaufssinn.

D. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Durch die vorstehend beschriebenen Versuche sind die folgenden Tatsachen in Erscheinung getreten:

1. Es tritt bei Betrieb mit Wechselstrom in der Wehnelt-röhre eine beträchtliche Hysteresis auf, d. h. der Strom setzt bei einer bestimmten Spannung (Zündspannung) ein, verläuft danach auf einer Kurve, die sich dem Glimmstromgebiete der statischen Charakteristik anpaßt, und kehrt dann um, läuft zunächst der Kurve wachsenden Stromes sehr benachbart zurück, um dann bei kleiner werdendem Strome auf sehr viel tieferen Spannungswerten nach Null zurückzukehren.

2. Die Neigung der gebildeten Schleifen variiert durchaus im Einklang mit der Abhängigkeit der statischen Charakteristik von der Temperatur, wobei zu beachten ist, daß der Entladungsstrom selbst die Temperatur der Kathode mit beeinflusst, ferner, daß eine einmal erreichte Temperatur sich nachwirkend geltend macht, daß also eine Temperaturträchtigkeit der Kathode besteht.

3. Die Zündspannung ist bei gegebenem Drucke und gegebener Wechselstromfrequenz offenbar eine Konstante der Röhre. Sie erweist sich namentlich auch von der Glüh-temperatur der Kathode unabhängig, ein Beweis, daß sie nicht, bzw. nur sehr sekundär, durch Vorgänge an der Kathode bestimmt ist.

4. Die Zündspannung sinkt mit zunehmendem Drucke.

5. Die Zündspannung hängt von der Gasfüllung des Rohres ab. Befreit man das Gas vom Hg-Dampf, so rücken die ganzen Kurven, also auch die Zündspannungen, zu beträchtlich höheren Werten. In den verschiedenen untersuchten Gasen, Luft mit Hg-Dampf, Luft ohne Hg-Dampf, Wasserstoff und Sauerstoff liegen die Kurven und die Zündspannung für Luft

am höchsten, dann die für Sauerstoff und Wasserstoff und schließlich die für Luft mit Hg-Dampf.

6. Die Zündspannung wächst mit zunehmender Frequenz.

7. In den absteigenden Ästen der Kurven zeigt sich fast durchweg ein Wendepunkt, der auf einen Wechsel in dem Mechanismus der Entladungsform schließen läßt.

III. Diskussion.

Um zu einer ionentheoretischen Erklärung dieser Tatsachen zu gelangen, machen wir uns klar, daß die Zündspannung offenbar den Moment kennzeichnet, wo die bisher unipolar durch die aus der Glühkathode austretenden Elektronen vermittelte Entladung durch das Auftreten von Stoßionisation in eine dipolare verwandelt wird. Die Stoßionisation muß an der Anode beginnen. Um das einzusehen, denken wir uns den ganzen Raum zwischen Anode und Kathode zunächst gleichmäßig mit Elektronen erfüllt. Von dem Vorhandensein anderer Gase sehen wir ab, d. h. wir denken uns einen überaus kleinen Druck in der Röhre hergestellt. Wird jetzt eine Spannung angelegt, so werden die Elektronen nach der Anode hin beschleunigt. Je näher ein Elektron an die Anode kommt, desto größere Geschwindigkeit hat es. Darum wird sich ganz von selbst eine Spannungsverteilung herstellen müssen, die das größte Potentialgefälle vor der Anode hat. Durch die Anwesenheit eines Gases von sehr niedrigem Druck wird dieses Verhalten wenig modifiziert werden können, d. h. wir haben in unserer Röhre stets das größere Potentialgefälle vor der Anode zu erwarten. Vermehrt man die Gesamtspannung, so muß also vor der Anode zuerst ein so großes Spannungsgefälle erreicht werden, daß die Elektronen auf einer freien Weglänge die zur Stoßionisation erforderliche Energie aufnehmen können. Sobald das eintritt, werden die bei der Stoßionisation gebildeten negativen Ionen sofort an die Anode treten, die positiven Ionen lagern vor der Anode und tragen dazu bei, das Anodengefälle weiter zu erhöhen. Da sie gleichzeitig nach der Kathode hin zu wandern beginnen, so beginnt eine Verschiebung der Potentialverteilung einzusetzen, die, wenn

man die Spannung konstant hält, schließlich zu einem stationären Zustande führen wird, der nach einer gewissen Zeit erreicht sein wird, sobald nämlich eine bestimmte, diesem statischen Zustande entsprechende Verteilung der Ionendichte längs der ganzen Bahn stattgefunden hat. Dabei kann es passieren, daß durch diese Verschiebung der Ionenkonzentration das Gefälle vor der Anode wieder kleiner wird und unter den für die Stoßionisation erforderlichen Wert heruntersinkt. Alsdann wird der Glimmstrom von selber wieder aufhören und die alte Ionenverteilung sich wieder herstellen. Nun kann das Anodengefälle wieder wachsen, bis die Bedingungen



Fig. 29.

für die Stoßionisation wieder hergestellt sind und der Glimmstrom aufs neue einsetzt. Eben solche pulsierenden Ströme sind bei Gleichstrombetrieb in den Versuchen, Figg. 16 und 29, sowie auch gelegentlich bei Wechselstrombetrieb beobachtet worden.

Wenn wir einen solchen Mechanismus für die Entladung des Wehneltrohres zugrunde legen, so haben wir den Schlüssel zur Erklärung der oben beobachteten Erscheinungen gewonnen. Denn man sieht, daß alsdann die Zündspannung, da ja wegen der aus der glühenden Oxydkathode erfolgten Elektronenüberschwemmung der Kathodenfall verschwindet, den Anodenfall zum Ausdruck bringt, der erforderlich ist, um eine dauernde Stoßionisierung aufrecht zu erhalten. Das Erreichen dieses Anodenfalles muß eine gewisse Verzögerung erfahren, d. h. es muß sich nach Beginn des Ionenstoßes zunächst eine entsprechende Ionenverteilung in dem Entladungsraum hergestellt haben. Daß in der Tat eine gewisse Zeit erforderlich

ist, ehe ein stationärer Strom eingetreten ist, zeigen die Versuche mit Gleichspannung, Fig. 90. Man sieht dort, daß die



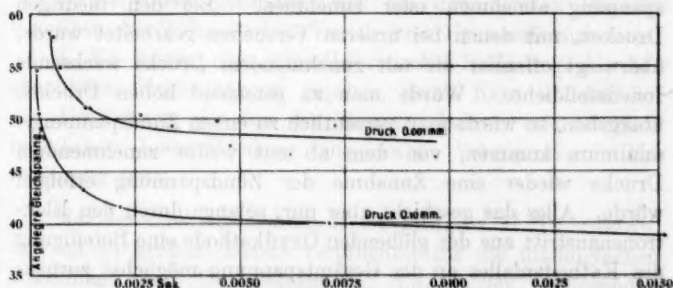
Fig. 90.

a = Punkt, wo Spannung angelegt wurde.

b = Punkt, wo Strom einsetzt.

c = Verzögerung.

Spannung stets erst eine bestimmte Zeit angelegt sein muß, ehe der Strom einsetzen kann. Daß die Zündspannung unter sonst gleichen Bedingungen lediglich von dem Gasdruck



Zeitdauer zwischen Anlegen der Spannung und Einsetzen des Stromes

Fig. 31.

abhängt, ist nach unserer Theorie ohne weiteres klar, denn der Druck bestimmt die freie Weglänge, und erst wenn die Stoßionisierungsspannung auf der freien Weglänge vorhanden

ist, kann das ganze Phänomen des Glimmstromes einsetzen. Wird die Röhre mit höherer Frequenz betrieben, so bleiben die Spannungswerte relativ kürzer angelegt wie bei niedrigerer Frequenz. Aus diesem Grunde wird die Zündspannung bei höherer Frequenz höher liegen müssen. Auch hierfür liefern die Versuche mit Gleichspannung die Belege. Je niedriger die angelegte Gleichspannung war, desto länger dauerte es, bis die Zündung einsetzte, siehe Fig. 31.

Auffällig konnte zunächst erscheinen, daß die Zündung mit zunehmendem Druck abnimmt. Denn da die freie Weglänge mit zunehmendem Drucke kleiner wird, so wäre zu erwarten, daß vielmehr eine höhere Zündspannung vorhanden sein müßte, wenn der Druck steigt. Indessen ist hier ja eine von den übrigen Gasentladungen her wohlbekannte Tatsache zu beachten. Zwei Einflüsse des zunehmenden Druckes lagern sich mit entgegengesetzter Wirkung übereinander. Die abnehmende freie Weglänge, welche die Spannung zu erhöhen sucht, und die zunehmende Dichte, welche für die Ionisierung durch Ionenstoß mehr Gelegenheit schafft und daher die Spannung verkleinert. Je nachdem der eine oder andere Einfluß überwiegt, muß mit zunehmendem Drucke die Zündspannung abnehmen oder zunehmen. Bei den niedrigen Drucken, mit denen bei unseren Versuchen gearbeitet wurde, überwiegt offenbar die mit zunehmendem Drucke wachsende Ionenstoßdichte. Würde man zu genügend hohen Drucken übergehen, so würde man vermutlich zu einem Zündspannungsminimum kommen, von dem ab mit weiter zunehmendem Drucke wieder eine Zunahme der Zündspannung erfolgen würde. Alles das geschieht aber nur, solange durch den Elektronenaustritt aus der glühenden Oxydkathode eine Beteiligung des Kathodenfalles an der Gesamtspannung möglichst zurückgedrängt wird.

Auch die Tatsache der Hysteresis erklärt sich jetzt zwanglos durch unsere Auffassung: Da die Ausbildung der für den Glimmstrom erforderlichen Ionenverteilung eine gewisse Zeit braucht, so muß auch die einmal ausgebildete Ionenverteilung eine gewisse Zeit brauchen, ehe sie wieder verschwindet. Eben

das ist es, was durch die Hysteresis unserer Kurven zum Ausdruck gebracht wird. Die Gleichstromversuche, Fig. 15, bestätigen dies wieder. An ihnen ist zu erkennen, daß ein und dieselbe Spannung imstande ist, sehr verschiedene Stromstärken durch die Röhre zu führen. Eine kleine Stromstärke, solange nur unipolare Entladung und die ihr entsprechende Ionenverteilung in Frage kommt; in diesem Fall ist die Gesamtspannung relativ gleichmäßig über den ganzen Entladungsraum verteilt und das Gefälle nimmt nur langsam nach der Anode hin zu. Eine große Stromstärke, wenn nach dem Einsetzen der Stoßionisation dipolare Leitung eingesetzt hat, und sich eine Ionenverteilung hergestellt hat, die einen genügend großen Anodenfall dauernd sicherstellt.

IV. Ergebnisse.

1. Es wurden statische und dynamische Charakteristiken der Wehneltischen Ventilröhre gemessen.

2. Es wurden die Änderungen der dynamischen Charakteristiken verfolgt, die eintreten, wenn eine der Bestimmungsgrößen, Spannung, Vorschaltwiderstand, Kathodentemperatur, Druck, Frequenz, Gasfüllung variiert wurde.

3. Es wurde gefunden, daß die dynamischen Charakteristiken des Wehneltischen Ventilrohres Hysteresis aufweisen.

4. Es wurde eine ionentheoretische Erklärung der beobachteten Erscheinungen gegeben, deren Kern ist, daß bei der Herstellung der für die Glimmentladung erforderlichen räumlichen Ionenverteilung eine gewisse Verzögerung in Erscheinung tritt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Th. Simon, bin ich zu großem Danke verpflichtet für die mannigfachen Ratschläge und Unterstützungen, die er der vorliegenden Arbeit entgegenbrachte.

Auch dem Assistenten des Instituts, Herrn Dr. H. Busch, danke ich für manchen Rat und seine stete Hilfsbereitschaft.

Göttingen, Inst. f. angewandte Elektrizität, Nov. 1912.

(Eingegangen 5. Dezember 1912.)

**10. Über die Seriensysteme in den
Spektren von Zink, Cadmium und Quecksilber.
(Erläuterungen)¹⁾; von F. Paschen.**

Aus einer polemischen Notiz²⁾, in der eine von mir angegebene Gesetzmäßigkeit irrtümlich aufgefaßt ist, und in der daraufhin die Literatur vor den Paschenschen neuen Serien gewarnt wird, ersehe ich, daß meine Darstellung für denjenigen, welcher dem Gegenstand ferner steht, wohl etwas kurz war. Ich möchte daher hier zu den früher vollständig und mit allen Beweisen gegebenen Gesetzmäßigkeiten eine kleine Erläuterung hinzufügen, welche indessen nichts wesentlich Neues bieten wird.

Die II. Nebenserien einfacher Linien der Elemente Zn, Cd, Hg, $2P - mS$ sind von mir rechnerisch begründet.³⁾ Die Begründung ist so gut, wie die irgendwelcher bekannter Serien, weil sie der Formel von Ritz sehr genau bis herunter zu $m = 2,5$ folgen. Es handelte sich weiter darum, ob noch ein Glied $m = 1,5$ existierte. Hier versagt die Formel von Ritz, wie fast stets für niedrigere Ordnungen. Die Formel ergibt für $m = 1,5$ ⁴⁾

	bei Zn	Cd	Hg
λ ber.	2584	2811	2267 Å.-E.
λ beob.	2138	2288	1849

Es liegt in der Natur der empirischen Formel, daß sie in diesem Falle auf zu große Wellenlängen führt. In der Tat ließ sich zeigen⁴⁾, daß die Linien Zn 2138, Cd 2288 die gesuchten Glieder sein müssen. Denn der aus ihnen berech-

1) Zu den Abhandlungen F. Paschen, Ann. d. Phys. 30. p. 746. 1909 und 35. p. 860. 1911.

2) Von J. Stark, Ann. d. Phys. 39. p. 1612. 1912.

3) F. Paschen, Ann. d. Phys. 30. p. 748—750. 1909.

4) F. Paschen, Ann. d. Phys. 35. p. 860. 1911.

nete Term $1,5 S$ ergab die Kombinationslinie $1,5 S - 2 p_2$ genau richtig. Für Hg mußte die Wellenlänge nach Analogie unterhalb 2267 \AA -E. liegen und konnte daher nicht 2536 sein. Da die Linie eine der kräftigsten des Spektrums sein mußte, konnte 1849 in Betracht kommen. In der Tat ergibt sich aus dieser Linie ein Wert des Terms $1,5 S$, der auf $2536,72$ als Kombination $1,5 S - 2 p_2$ führt in Analogie mit Zink und Cadmium. Da in den drei Spektren eine Kombinationsserie $2 p_2 - m S$, $m = 2,5, 3,5$ usw. exakt nachweisbar war, war meine Deutung der starken Linien und besonders der Quecksilberlinien 1849 und $2536,7$ hierdurch allein schon sehr wahrscheinlich.

Ein weiteres starkes Argument für dieselbe bildete die magnetische Aufspaltung. Die Linien der Serien einfacher Linien spalten exakt in normale Triplets auf, die Kombination $m S - n p_2$ zeigt Triplets von $\frac{3}{2}$ normaler Aufspaltung. $2536,7$ zeigt wie alle übrigen Linien dieser Kombination von Zn, Cd und Hg eine $\frac{3}{2}$ normale Aufspaltung. Dies ist neuerdings¹⁾ zur Gewißheit geworden. Back und ich haben 2536 in Geissleröhren als sehr scharfes und abgesehen von der Mittelkomponente nicht umgekehrtes Zeemantriplet erhalten, wenn Quecksilber spurenweise zugegen war. Die Messung ergab scharf $\frac{3}{2}$ normale Aufspaltung. Meine früheren Versuche waren durch Selbstumkehrung im Quecksilberrohre erschwert. Aber ihre damals schon wahrscheinliche Deutung war richtig.

Daß 4078 neben den starken Komponenten des Zeemantriplets nach den Beobachtungen Wendts noch vier schwache NebenkompONENTEN hat, spricht nicht gegen meine Einordnung. Denn die Quecksilberlinien $5461, 4358, 4047$ zeigen neben dem Typ, der ihrer Kombination entspricht, nach Wendt ebenfalls schwache NebenkompONENTEN, die bei den anderen Gliedern ihrer Serien oder den entsprechenden anderer Spektra nicht beobachtet sind. Man wird diese Quecksilberlinien deshalb nicht aus dem Serienschema, in das sie vorzüglich passen, entfernen. Man wird aber versuchen, den Grund der NebenkompONENTEN aufzudecken.

Die Quecksilberlinie $2536,72$ ist in meiner Abhandlung II

1) F. Paschen u. E. Back, Ann. d. Phys. 39. p. 908. 1912.

gedeutet als $1,5S - 2p_2$. Es wurde bewiesen, daß die Linien 4078,05, 2857,07, 2564,14 usw. die von 2536 abgezweigte Serie $2p_2 - mS$, $m = 2,5, 3,5, 4,5$ usw. bilden. Außerdem zweigt von 2536,72 noch die weitere Serie $1,5S - mp_2$, $m = 3, 4, 5$ usw. ab, welche im Schumanngebiet liegt, jetzt aber schon genau angegeben werden kann. Sie ist von mir früher nicht erwähnt, weil keine Beobachtungen über sie vorliegen. Daß die Serie $1,5S - mp_2$ in den Spektren von Zn, Cd und Hg existieren muß, folgt aus der Existenz der Linie $1,5S - 2p_2$, welche sich von der Serie $2p_2 - mS$ durch Umstellung der Terme, oder, wenn man nicht umstellt, durch eine negative Wellenzahl unterscheidet. Für die Beurteilung der Intensitäten ist dies wesentlich. Das Verhältnis der Intensitäten von 2536 zu 4078, 2857 usw. muß hiernach ungefähr ein solches sein, wie das der gelben Natriumlinien zu den folgenden Gliedern der II. Nebenserie des Natriums, also zu 11404, 11382; 6161,2, 6154,6 usw. Dagegen muß 2536,7 in der Serie $1,5S - mp_2$ nach den Seriengesetzen ungefähr die Rolle spielen, wie die gelben Natriumlinien in der Hauptserie des Natriums.

Diese, nach der Größe der von mir früher angegebenen Serienterme auf Grund der neueren Seriengesetze selbstverständliche Erläuterung zeigt, daß das Intensitätsverhältnis von 2536 zu 4078 usw. nicht anomal zu nennen ist.

Ich gebe hierunter nach meinen Arbeiten die drei Serien $1,5S - mp_2$ im Schumanngebiet an, da sie wohl gefunden werden könnten. Die Glieder $m = 3$ bis 5 sollten stark genug zur Wahrnehmung sein. Doch ist ein starker Intensitätsabfall mit wachsender Ordnungszahl wahrscheinlich.

$1,5S - mp_2$.

Zink. $1,5S = 75760,2$. Grenze $\lambda_{\text{vak.}} = 1319,95 \text{ \AA.-E.}$

$m =$	2	3	4	5	6	7
ν	32499,8	61271,65	68078,0	70979,4	72496,15	73389,75
$\lambda_{\text{vak.}}$	3076,94	1632,08	1468,90	1408,86	1379,88	1362,59

Cadmium. $1,5S = 72532,8$. $\lambda_{\text{vak.}} = 1378,69 \text{ \AA.-E.}$

$m =$	2	3	4	5	6	7
ν	30655,15	58459,9	65024,3	67839,95	69319,1	70205,0
$\lambda_{\text{vak.}}$	3262,095	1710,58	1537,89	1474,06	1442,60	1424,40

Quecksilber. $1,5 S = 84176,78$. $\lambda_{\text{vak.}} = 1187,98 \text{ \AA.-E.}$

$m =$	2	3	4	5	6	7	8
ν	39409,50	69657,9?	76462,8	79408,4	80912,3	81803,6	82374,7
$\lambda_{\text{vak.}}$	2537,46	1435,59?	1307,38	1259,31	1235,91	1222,44	1213,97

Eine ausführlichere, meine zweite Arbeit ergänzende Zusammenstellung der neuen Serien, besonders des Quecksilbers, findet sich bei G. Wiedmann.¹⁾ Eine Bestätigung der neuen Quecksilberserien und der Beobachtungen von Wiedmann gibt J. C. Mc Lennan²⁾, wenn auch seine Beobachtungen nicht so vollständig wie unsere sind.

Die Seriensysteme der Elemente Zn, Cd, Hg bedürfen der Erweiterung. Es fehlt noch das System der Dublets, von dem durch meine magnetischen Beobachtungen nur einige, von Rydberg früher vermutungsweise angegebene Glieder sichergestellt sind. Die von mir vermutungsweise gegebene Skizze ihrer möglichen Einordnung ist vorläufig unbeweisbar. Die Zuordnung der Glieder der II. Nebenserie bzw. Hauptserie auf Grund des Zeemantyps aber ist außerordentlich viel sicherer, als eine Zuordnung auf Grund qualitativer Schätzungen ihrer Intensitäten bzw. ihres „Verhaltens“. Die Linien 2026 Zn und 2144 Cd könnten wohl stärker sein als diejenigen 2062 Zn und 2265 Cd, da die benutzten Apparate in diesem Spektralbezirke nach kürzeren Wellenlängen schnell an Lichtstärke verlieren. Außerdem kann, wie Beispiele lehren, die stärkere Linie durch stärkere Selbstumkehr mehr geschwächt erscheinen als die schwächere.

1) G. Wiedmann, Ann. d. Phys. 38. p. 1041. 1912.

2) J. C. Mc Lennan, Proc. Roy. Soc. 87. p. 256. 1912.

(Eingegangen 1. Januar 1913.)

**11. Intensitätsverteilung
im Kanalstrahl - Dopplerstreif;
von F. Paschen.**

Hr. J. Stark schreibt¹⁾: „Der von Hrn. Paschen behauptete Effekt (Unabhängigkeit der Breite des Intensitätsminimums von der Wellenlänge) kann darum nicht reell sein, zum Nachweis seiner Existenz sind bis jetzt von keiner Seite, nicht einmal von Hrn. Paschen selber ausreichende quantitative Angaben veröffentlicht worden.“

Dagegen behaupte ich die gleiche Breite des Minimums für H_β , H_γ , H_δ , H_ϵ , H_ζ auf Grund meiner Angaben²⁾ und Messungen. Die von mir dort graphisch wiedergegebenen Messungen dürften an Exaktheit nicht zurückstehen hinter den quantitativen Angaben, auf Grund deren Hr. Stark eine verschiedene Breite des Minimums behauptet.

Hr. J. Stark schreibt weiter³⁾:

„Hieraus ist zu folgern, daß auch das Verhältnis der bewegten Einzelintensitäten H_β/H_α im Dopplereffekt der Kanalstrahlen nicht konstant ist, wie F. Paschen ohne ausreichende experimentelle Begründung behauptete, sondern mit wachsender Geschwindigkeit bei abnehmendem Gasdruck zunimmt.“

Diese mir hier zugeschriebene Behauptung habe ich nirgends aufgestellt. Ich muß daher diese abfällige Bemerkung des Hrn. Stark als unzutreffend zurückweisen.

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 38. p. 466. 1912.

2) F. Paschen, Ann. d. Phys. 23. p. 249—251. 1907.

3) J. Stark, Ann. d. Phys. 39. p. 1199. 1912.

(Eingegangen 1. Januar 1913.)

**12. Über die gegenseitige Beeinflussung
benachbarter Spektrallinien
desselben Systems im Magnetfeld;
von Georg Wendt.**

Im Anschluß an die Arbeiten von F. Paschen und E. Back¹⁾ und W. Voigt²⁾ möchte ich auf eine frühere Mitteilung von mir³⁾ hinweisen, in welcher ich über dieselbe gegenseitige Beeinflussung benachbarter Spektrallinien, untersucht an einigen Hg-Linien und ihren Satelliten, berichtet habe.

Es ist nämlich bereits in jener Abhandlung die neue anormale Art des Zeemaneffektes beschrieben, daß das Magnetfeld imstande ist, Gebilde mehrfacher Linien in einfache zu verwandeln und ebenso, daß dies um so leichter möglich ist, je näher die Linien ursprünglich aneinander liegen.⁴⁾ Am weitesten habe ich diesen Effekt an dem Satelliten $-0,232$ der grünen Hg-Linie 5461 verfolgt und dabei zunächst genau dasselbe Bild gefunden⁵⁾ wie F. Paschen und E. Back bei dem Natriumduplet 3302, . . . 3⁶⁾ und weiter, daß die von der Hauptlinie sich entfernenden Komponenten ihre Intensität völlig verlieren und die anderen sich mit der Hauptlinie vereinigen. Da die Intensität der Satelliten gering ist, wurde die Hauptlinie nicht merklich beeinflusst. Die von F. Paschen und E. Back⁷⁾ benutzte Methode, durch entsprechende Mischung des Metaldampfes die verschiedenen Spektrallinien intensiv und scharf zu erhalten, ist von mir⁸⁾ diskutiert.

1) F. Paschen u. E. Back, Ann. d. Phys. 39. p. 897—932. 1912.

2) W. Voigt, Ann. d. Phys. 40. p. 368—380. 1913.

3) G. Wendt, Ann. d. Phys. 37. p. 535—560. 1912.

4) G. Wendt, l. c. p. 554.

5) G. Wendt, l. c. p. 555.

6) F. Paschen u. E. Back, Ann. d. Phys. 39. Taf. VIII. Bild 7.

7) F. Paschen u. E. Back, Ann. d. Phys. 39. p. 927. 1912.

8) G. Wendt, Ann. d. Phys. 37. p. 550—552 und Diss. Tübingen 1911, Abschnitt IV.

Bemerkenswert finde ich, daß sich übereinanderliegende Komponenten von Linien verschiedener Systeme im Magnetfeld nicht beeinflussen; so kann ich meine Mitteilungen über die Komplikationen in den Typen der zweiten Nebenserie der Triplets von Hg-Linien¹⁾ dahin ergänzen, daß, wie schon von mir vermutet²⁾, bei komplexen Linien, d. h. Linien, die in ungestörtem Zustand aus sehr vielen Komponenten bestehen, im Magnetfeld die zusammengehörigen Komponenten einen gemeinsamen, einfachen Typ ergeben und darüber gelagert die Zeemankomponenten der übrigen, nicht zu demselben System gehörigen Komponenten der ursprünglichen Linie erscheinen.

Bei dieser Gelegenheit will ich mich noch über eine schon von mir³⁾ beobachtete, merkwürdige und bisher unerklärte Erscheinung äußern, nämlich, daß die Abschattierung einiger starken Linien nicht kontinuierlich ist, sondern in eine große Anzahl feiner Linien aufgelöst; dasselbe teilt Kayser⁴⁾ mit und hält für möglich, daraus Schlüsse auf die Theorie der Verbreiterung zu ziehen. Ich habe diese Erscheinung neuerdings wieder beobachtet und komme durch die Überlegung, daß der Abstand dieser feinen Linien bei Linien mit kleinerer Wellenlänge kleiner ist als bei Linien mit größerer Wellenlänge, zu dem Schluß, daß es sich um Interferenzstreifen, die durch das abbildende System zustande kommen, handelt.

Aachen, Physik. Inst. d. Techn. Hochschule, 13. Febr. 1913.

1) G. Wendt, Ann. d. Phys. 37. p. 559 u. 560. 1912.

2) G. Wendt, l. c. p. 555.

3) G. Wendt, Ann. d. Phys. 37. p. 543.

4) H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie 2. p. 353 unten.

(Eingegangen 13. Februar 1913.)